



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

ENNI KARHU  
RETENTIOKEMIAN HALLINTA TÄYTEAINEPOHJAISELLA VOI-  
MAPAPERILLA

Diplomityö

Tarkastajat: Apulaisprofessori  
Timo Laaksonen, yliopistonlehtori  
Elina Vuorimaa-Laukkanen  
Tarkastajat ja aihe hyväksytty Luon-  
nontieteiden tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 5. lokakuuta 2016

## TIIVISTELMÄ

**ENNI KARHU:** Retentiokemian hallinta täyteainepohjaisella voimapaperilla

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 82 sivua, 16 liitesivua

Helmikuu 2017

Teknis-luonnontieteellisen diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Kemia

Tarkastajat: Apulaisprofessori Timo Laaksonen, yliopistonlehtori Elina Vuori-  
maa-Laukkanen

Avainsanat: Retentio, polymeeri, mikropartikkeli, koesuunnittelu

Paperin pääkomponentti on kuitu. Kuitujen lisäksi paperinvalmistuksessa käytetään useita kemikaaleja esimerkiksi laadun parantamiseksi tai paperikoneen ajettavuuden helpottamiseksi. Retentiota eli partikkelien tarttumista paperiin voidaan parantaa retentiokemikaaleilla. Hienoaaineiden mekaaninen retentio on heikko, jolloin niiden retentiota voidaan parantaa huomattavasti retentiokemikaaleja käyttämällä. Retentiokemikaalien annosteluja suunniteltaessa on huomioitava niiden vaikutus myös esimerkiksi formaatioon, liimaukseen ja viiraosan vedenpoistoon.

Paperikoneella käytetyt kemikaalit ovat varattuja, jolloin sähköisten vuorovaikutusten huomioonottaminen on tärkeää. Monet parametrit vaikuttavat paperikoneen prosessiin ja sitä kautta paperin ominaisuuksiin. Suolapitoisuutta kuvaava johtokyky tulisi pysyä paperikoneen kiertovesissä melko matalana. Sellun mukana tulee vaihteleva määrä anionista häiriöainetta, joka nostaa johtokykyä. Koska häiriöaine voi reagoida kationisten kemikaalien kanssa, tulisi se neutraloida ennen niiden lisäämistä. Paperikoneen varauksena pysyy optimitilanteessa anionisena. Zeta-potentiaalin tavoitearvoa on vaikea määrittää teoreettisesti, koska paperikoneen prosessissa käytetään varattuja, korkeamassaisia polymeerejä, mutta usein sille on pidetty tavoitearvona hieman negatiivista arvoa, esimerkiksi -5 mV. pH vaikuttaa muun muassa kuitujen anionisuuteen, joten sen arvolla on merkittävä vaikutus paperikoneen kemiaan.

Työn kokeellinen osuus koostuu laboratoriomittauksista ja paperikoneella tehdystä koeajosta. Kokeellinen osuus suoritettiin koesuunnittelua (engl. Design of Experiments) käyttämällä, jolloin tarvittava mittausmäärä saadaan pieneksi. Tällöin saavutetaan tehokas resurssien käyttö. Koesuunnittelua käyttämällä voidaan saada tietoa valittujen muuttujien vaikutuksesta vasteisiin, ja muuttujien vaikutuksista toisiinsa. Laboratoriomittauksissa verrattiin paperikoneella käytössä olevia retentiokemikaaleja testattaviin kemikaaleihin. Molemmille testikemikaaleille saatiin mittauksissa hyvät vasteet, joten koeajo paperikoneen tuotantomittakaavassa oli perusteltu. Vain mikropartikkelille voitiin kuitenkin tehdä koeajo paperikoneella. Koeajossa verrattiin testisilikan toimimista käytössä olevaan verrattuna. Koeajossa tehtiin myös vastekokeet koesuunnittelua käyttämällä. Koesuunnittelua ei ole ennen käytetty PK1:llä optimointityökaluna, ja koeajon perusteella voidaan todeta, että koesuunnittelu sopi käytettäväksi paperikoneella.

## ABSTRACT

**ENNI KARHU:** Retention Chemistry Control of Filler Containing Kraft Paper  
Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 82 pages, 16 Appendix pages

February 2017

Master's Degree Programme in Science and Technology

Major: Chemistry

Examiners: Associate professor Timo Laaksonen, University lecturer Elina Vuorimaa-Laukkanen

Keywords: Retention, polymer, microparticle, Design of Experiments

The main component of the paper is fiber. In addition to the fibers, also several chemicals are used in the paper manufacturing in order to improve the quality or to ease the runnability of the paper machine. Retention, in other words, binding of particles into the paper can be improved by retention chemicals. The mechanical retention of fines is poor so their retention can be improved significantly by using retention chemicals. When planning dosing amounts of retention chemicals one must take into account their effect also on the formation, internal sizing and drainage, for example.

The chemicals used on the paper machine are charged meaning that it is important to take into account their electrical interactions. Many different parameters affect the process of the paper machine and thus on the properties of the paper. The conductivity describing the salt concentration should remain rather low in the circulating water of the paper machine. The pulp contains a varying amount of anionic trash which raises the conductivity. As the trash might react with the cationic chemicals, it should be neutralized before adding the cationic chemicals. The charge of the paper machine stays anionic in an optimal situation. The desired theoretical value of the zeta potential is difficult to determine as in the process of the paper machine charged high mass polymers are used. However, usually some negative value, such as -5 mV, is considered as a desired value. The pH effects among others on the anionity of the fibres so the value of the pH has a significant effect on the chemistry of the paper machine.

The experimental part of the work consists of measurements in the laboratory and a trial on a paper machine. The experimental part was carried out by using the Design of Experiments where the required number of measurements can be small. That way an efficient use of resources is acquired. By using the Design of Experiments, information can be achieved about the effect of selected variables to the responses, and also about how variables affect each other. In the laboratory measurements retention chemicals used on a paper machine were compared to the chemicals to be tested. Both test chemicals achieved good responses in the measurements so a trial in the production scale of a paper machine was justified. A trial was carried out only for the microparticle on the paper machine. In the trial was compared the functioning of the test silica in respect of the one in use. Also response tests were carried out in the trial by using the Design of Experiments. The Design of Experiments has not been used on the PM1 as an optimization tool before, and, on the basis of the trial, it can be concluded that the Design of Experiments was suitable to be used on the paper machine.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty BillerudKorsnäsän Pietarsaaren paperikone 1:lle. Kiitos yritykselle mahdollisuudesta tehdä tämä työ. Työn ohjasi BillerudKorsnäsillä DI Timo Lehmuskallio. Työtä tehdessä sain myös paljon hyödyllisiä neuvoja Matti Myllylältä. Kiitän molempia saamastani avusta. Koeajo ei olisi onnistunut ilman käyttöhenkilökuntaa, jolta sain myös paljon hyödyllistä tietoa paperikoneen prosessiin liittyen. Kiitänkin BillerudKorsnäsän paperikonemiehistöä kaikesta saamastani avusta. Tampereen teknillisestä yliopistosta työn ohjaajina ja tarkastajina toimivat apulaisprofessori Timo Laaksonen ja yliopistonlehtori Elina Vuorimaa-Laukkanen. Kiitos heille työn ohjauksesta.

Pietarsaaressa 16.2.2017

Enni Karhu

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	PAPERIN VALMISTUS .....	3
3.	PAPERIN RAAKA-AINEET .....	6
3.1	Puun komponentit .....	6
3.1.1	Selluloosa .....	7
3.1.2	Hemiselluloosa .....	7
3.1.3	Ligniini .....	9
3.1.4	Uuteaineet .....	10
3.2	Täyteaineet .....	11
3.2.1	Kaoliini .....	13
3.2.2	Talkki .....	14
3.2.3	Kalsiumkarbonaatti .....	14
3.2.4	Titaanidioksidi .....	14
3.3	Kuivalujaliima .....	15
3.4	Hydrofobiliima .....	16
3.5	Märkälujaliima .....	17
3.6	Retentioainesysteemi .....	17
3.7	Fiksatiivit .....	17
3.8	Yhteenvedo .....	18
4.	RETENTIO .....	20
4.1	Retentionhallinnan hyödyt .....	20
4.2	Mekaaninen ja kemiallinen retentio .....	21
4.3	Hydrodynaamiset voimat .....	22
4.4	Flokkaantuminen .....	22
4.5	Retentioainesysteemit .....	26
4.5.1	Yksikomponenttinen systeemi .....	26
4.5.2	Dual-systeemit .....	27
4.5.3	Mikropartikkelisysteemit .....	28
5.	VOIMAPAPERIN VALMISTUS PK1:LLÄ .....	34
6.	PAPERIKONEEN MÄRÄNPÄÄN HALLINTA .....	35
6.1	Johtokyky .....	35
6.2	Varaustila .....	38
6.3	Sähköinen kaksoiskerros ja zeta-potentiaali .....	38
6.4	Kemikaalien vaikutus retentioon .....	43
6.4.1	Retentiokemikaalit .....	43
6.4.2	Anioniset komponentit .....	43
6.4.3	Tärkkelys .....	44
6.4.4	Häiriöaineet ja suolat .....	44
6.5	DLVO-teoria .....	45

6.6	pH .....	47
6.7	Massan käsittely .....	48
6.8	Yhteenveto .....	49
7.	KOESUUNNITTELU .....	50
8.	LABORATORIO-OSUUS .....	53
8.1	Suunnitelma .....	53
8.2	Mittausten kuvaus .....	56
8.3	Tulokset .....	58
8.4	Virheanalyysi .....	62
8.5	Johtopäätökset .....	63
9.	KOEAJO .....	65
9.1	Suunnitelma .....	65
9.2	Mittaukset .....	66
9.3	Tulokset .....	67
9.4	Johtopäätökset .....	72
10.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	75
	LÄHTEET .....	78

LIITE 1: LABORATORIOMITTAUSTEN KOKONAISRETENTIOT

LIITE 2: LABORATORIOMITTAUSTEN TUHKARETENTIOT

LIITE 3: LABORATORIOMITTAUSTEN PARETO-DIAGRAMMIT

LIITE 4: LABORATORIOMITTAUSTEN VUOROVAIKUTUSKAAVIOT

LIITE 5: KOEAJON FORMAATION MITTAUSTULOKSET

LIITE 6: KOEAJON HUOKOISUUDEN MITTAUSTULOKSET

LIITE 7: KOEAJON LIIMAUKSEN MITTAUSTULOKSET

LIITE 8: KOEAJON VUOROVAIKUTUSKAAVIOT

# 1. JOHDANTO

Paperitehtaalla pyritään muun muassa kustannustehokkuuden ja paperin korkean laadun takia kemikaalien optimaaliseen käyttöön. Tämä diplomityö on tehty osana Pietarsaaren paperikone 1:n laajempaa kehitysprojektia, jonka tavoitteena on selvittää käytettäville retentiokemikaaleille oikeansuuruiset annostelut. Samalla voidaan oppia ymmärtämään paremmin kemikaalien määrien muutosten vaikutuksia paperikoneen prosessiin ja paperin ominaisuuksiin. PK1 on moniajokone, jolla valmistetaan useita eri paperilaatuja. Tämä diplomityö keskittyy täyteainepitoisten, valkaistujen voimapaperien retentiokemian tarkasteluun.

Paperin pääkomponentti on puusta saatava kuitu, jonka lisäksi massaan lisätään paperitehtaalla useita kemikaaleja esimerkiksi paperin ominaisuuksien, paperikoneen ajettavuuden tai jatkokäsittelyn parantamiseksi. Loppukäyttö määrittelee paperilta vaaditut ominaisuudet, jonka perusteella kemikaalit annostellaan paperikoneella. Kuidut ja massaan lisättävät kemikaalit ovat varattuja, jolloin varausten aiheuttamien vuorovaikutusten huomioonottaminen voi auttaa ymmärtämään ja kehittämään paperin valmistusprosessia. Prosessiparametreja, kuten johtokykyä, varaustilaa ja pH:ta seuraamalla voidaan kemikaalien annostelut määrittää sellaisiksi, että paperikoneen toiminta on mahdollisimman tehokasta.

Paperikoneen korkealla retentiolla saavutetaan useita etuja niin paperin laadun, koneen hallinnan kuin kustannustehokkuuden osalta. Erityisesti paperikoneella esiintyvän hienoineen eli alle 75  $\mu\text{m}$  kokoisten partikkeleiden retentio paranee huomattavasti retentiokemikaaleja käyttämällä. Retentiokemikaalien annostelutarve riippuu monesta asiasta, kuten tuotettavan paperin neliömassasta, ajonopeudesta, täyteainepitoisuudesta ja vallitsevasta ionivahvuudesta. Näiden kemikaalien käytössä huomioidaan niiden vaikutukset retention lisäksi paperin ominaisuuksiin ja vedenpoistoon.

Työn kokeellisessa osuudessa työkaluna käytetyn koesuunnittelun (engl. Design of Experiments) avulla voidaan saada pienehköillä mittausmäärillä tietoa valittujen muuttujien vaikutuksesta valittuun vasteeseen, sekä muuttujien yhteisvaikutuksista. Yksittäisen muuttujan vaikutuksen lisäksi mahdollisuus havaita muuttujien vaikutuksia toisiinsa, kokeellisen osuuden mittausmäärän pitäminen kohtuullisena sekä pyrkimys resurssien mahdollisimman tehokkaaseen hyödyntämiseen motivoivat käyttämään laboratoriomittauksissa ja paperikoneella suoritettussa koeajossa koesuunnittelua.

Työssä on esitetty lyhyesti paperin valmistus paperikoneella sekä paperin tyypillisimmät komponentit. Teoriaosuudessa on esitetty myös retention kehittämiseksi tyypillisesti käytetyt kemikaalit ja niiden toimintaperiaatteet, sekä pohdittu paperikoneen määränhallintaa erityisesti retention näkökulmasta. Kemikaalien annosteluilla voidaan merkittävästi vaikuttaa paperikoneen prosessin tilaan. Työssä on esitetty myös käsiteltävän paperilajin valmistus. Kyseinen paperi on valkaistua, kalanteroitua voimapaperia, jota käytetään muun muassa kantokasseihin. Paperiin käytetään havupuu- ja koivumassaa, täyteaineena on kaoliini.

Diplomityössä on esitetty koesuunnittelun periaatteet. Kemikaalien kehittyessä on aika ajoin tarpeellista selvittää, onko markkinoille tullut uusia kemikaaleja, joiden käyttöönotto olisi tehtaalte järkevämpää kuin jatkaa tuotantoa käytössä olevilla kemikaaleilla. Tästä syystä työn kokeellisessa osuudessa selvitettiin laboratorio-olosuhteissa, voisivatko uudet retentiokemikaalit toimia paperikoneella paremmin kuin käytössä olevat. Laboratoriomittausten jälkeen suoritettiin koeajo myös paperikoneella. Laboratoriomittausten ja koeajon tulokset on esitetty diplomityössä. Paperikoneella ei ole aiemmin käytetty koesuunnittelua optimointityökaluna, joten koeajon perusteella voidaan arvioida, miten menetelmä soveltuu paperikoneen prosessin kehittämiseen. Lopuksi on esitetty johtopäätökset, yhteenveto ja jatkotutkimusehdotukset, joita kirjallisuuteen tutustuminen ja mittaustulosten analyysi herättivät.



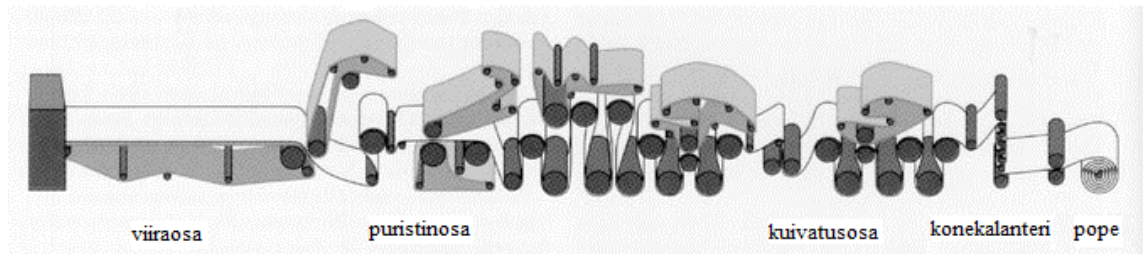
## 2. PAPERIN VALMISTUS

Paperin valmistus alkaa massatehtaalla, jossa puusta valmistetaan monivaiheisella prosessilla massaa. Massatehtaalle tuodut tukit kuoritaan mekaanisesti, jonka jälkeen ne pienitään hakkeeksi [21, s. 14]. Massa voidaan valmistaa joko kemiallisesti tai mekaanisesti. Mekaaninen massa valmistetaan altistamalla hake mekaaniselle rasitukselle, vedelle ja lämmölle, jolloin sidosaineena toimivan ligniinin pehmittyessä kuidut irtoavat toisistaan [31, s. 32]. Kemiallisessa valmistusmenetelmässä hake keitetään, jolloin ligniini liukenee lämmön ja keittokemikaalien ansiosta [31, s. 31]. Kemiallinen massa voidaan valmistaa sekä sulfiitti- että sulfaattiprosessilla, jotka eroavat toisistaan keittokemikaalien osalta. Sulfaattikeitossa keittokemikaalina on valkolipeä eli natriumhydroksidin ja natriumsulfidin seos [36]. Suomessa sulfaattiprosessi on syrjäyttänyt kokonaan sulfiittiprosessin. Keiton jälkeen massa pestään, jotta kemikaalijäänteet poistuvat [21, s. 108]. Ligniinijäämien takia massa on väriltään ruskeaa. Valkoista paperia valmistettaessa massa valkaistaan esimerkiksi happivalkaisulla [31, s. 32]. Tämän jälkeen massa voidaan pumpata paperitehtaan prosessiin, tai siitä voidaan valmistaa arkkeja.

Paperitehtaalla massa jauhetaan, jotta kuidut muodostavat tarpeeksi sidoksia [31, s. 113]. Jauhatuksella vaikutetaan siis paperin lujuusominaisuuksiin. Suursakeusjauhatuksessa eli HC-jauhatuksessa sakeus on yli 10 % [4, s. 437]. Suursakeusjauhatusta hankaa kuituja, jolloin niiden tarttumapinta-ala kasvaa mahdollistaen kuitujen paremman kiinnittymisen toisiinsa [4, s. 440]. Matalasakeusjauhatuksessa eli LC-jauhatuksessa sakeus on noin 2–6 %, ja sillä on pääosin kuituja katkova vaikutus [4, s. 421, 440]. Jauhatuksen jälkeen massa ohjataan konekyyppiin, jolloin sen sakeus on noin 2–4 % [4, s. 558]. Konekyypistä lähtevä massa laimennetaan viirakaivosta saatavalla vedellä perälaatikkosakeuteen, joka on noin 0,2–1,2 % paperilajista riippuen [31, s. 125]. Muut kemikaalit annostellaan konekyyppiin, sitä ennen mahdollisesti olevaan erilliseen sekoitussäiliöön tai ennen perälaatikkoa massaputkeen kemikaalista riippuen joko perälaatikon syöttöpumpun imu- tai painepuolelle [31, s. 119–120]. Flokkaantumisen eli kuitukimppujen muodostumisen estämiseksi aiheutetaan leikkausvoimia ja turbulenssia virtaavaan massaan [31, s. 131].

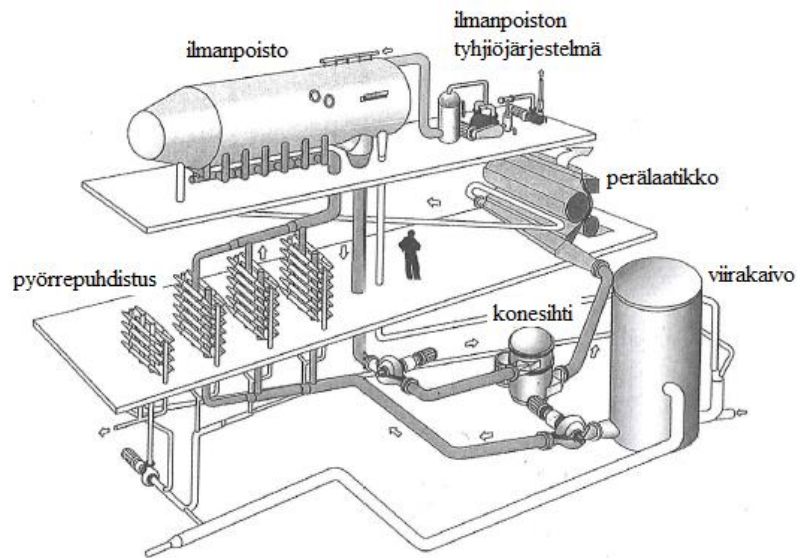
Kuvassa 2.1 on esitetty paperikone. Perälaatikko syöttää massan tasaisesti viiralle koko paperikoneen leveydeltä. Viira on kangas, joka päästää vettä lävitseen viirakaivoon raihan jatkaessa viiraosalta eteenpäin paperikoneen puristinosalle. Yksinkertaisin viirarakenne on tasoviira, joka poistaa vettä vain alaspäin. Kaksoisviirarakenne poistaa vettä myös yläkautta. Paperikoneelle syötettäville kemikaaleille voidaan määrittää retentio,

jolla tarkoitetaan paperikoneen viiraosalla rataa jäävän aineksen prosentuaalista osuutta syötetystä kokonaismäärästä. Retentio voidaan määrittää yhteisesti kaikille prosessiin syötetyille kuiduille ja kemikaaleille, tai erikseen mille tahansa yksittäiselle prosessiin lisätylle komponentille. [31, s. 137–139]



**Kuva 2.1:** Paperikoneen osat. Muokattu lähteestä [40, s. 16]

Viiran läpäissyt vesi ja sen mukana retentoitumaton hienoaine palautuu viirakaivoon laimentamaan konekyypistä tulevaa massaa [31, s. 125]. Hienoaineella tarkoitetaan materiaalia, jonka koko on korkeintaan  $75\ \mu\text{m}$ . Tyypillisesti hienoaine on kooltaan  $0,2\text{--}2,5\ \mu\text{m}$  [5, s. 254]. Hienoaainetta ovat nollakuidut eli lyhyet kuidunkappaleet, täyteaineet ja useat liuenneet tai kolloidiset lisäaineet [9, s. 439]. Paperikoneen lyhyeksi kieroksi kutsutaan prosessin osaa, jossa viiravesi laimentaa konekyypistä tulevaa massaa sekä massan puhdistusprosessia [31, s. 125]. Perälaatikolle menevästä massasta poistetaan ilmaa ja puhdistetaan epäpuhtaudet pyörrepuhdistimilla ja sihdeillä [4, s. 527–533]. Kuvassa 2.2 on esitetty lyhyt kierto.



**Kuva 2.2:** Paperikoneen lyhyt kierto. Muokattu lähteestä [31, s. 126].

Puristinosalla märkäpuristuksessa paperi kulkee yhden tai kahden huovan kanssa telaparien muodostamien nippien läpi, jolloin raina tiivistyy ja siitä poistuu vettä. Puristinosan jälkeen paperiraina siirtyy kuivatusosalle, jossa poistetaan kosteutta lämmitettyjen sylinterien avulla. Paperi voidaan kalanteroida konekalanterilla paperikoneella, jolloin paperin paksuusprofiili tasoittuu ja saavutetaan haluttu karheustaso. Konekalanteri koostuu yleensä 2–8 päällekkäisestä, pyörivästä telasta. Paperi voidaan kalanteroida myös paperikoneen jälkeen erillisellä kalanterilla. Paperi rullataan paperikoneen lopussa olevalla rullausosalla tampusuoritelan ympärille. Tämän jälkeen paperi leikataan pituusleikkurilla asiakasrulliksi, pakataan ja toimitetaan asiakkaalle. [31]

### 3. PAPERIN RAAKA-AINEET

Paperin pääkomponentti on puusta saatava kuitu. Kuidun lisäksi massaan lisätään useita kemikaaleja, joiden tehtävä voi olla esimerkiksi paperin laadun kehittäminen, paperikoneen ajettavuuden helpottaminen tai jälkikäsittelyn parantaminen. Paperin loppukäytöstä riippuu, millaisia ominaisuuksia siltä vaaditaan. Paperin ominaisuuksien hallinnassa kemikaalien oikealla annostelulla on keskeinen rooli, sillä jokaisella paperilajilla on omanlainen kuitukoostumus sekä liimojen ja täyteaineiden annostelu. [31, s. 14]

Kuidun lujuusominaisuuksiin vaikutetaan jauhatuksen lisäksi kuivalujaliimalla. Paperin käyttäytymistä nesteille altistuessa voidaan hallita lisäämällä massaan hydrofobi- ja märkälujaliimoja. Täyteaineet ovat pienikokoisia partikkeleita, jotka täyttävät kuitujen väliin jääviä tyhjiä tiloja. Partikkelien tarttumista rainaan parannetaan retentioainesysteemillä.

#### 3.1 Puun komponentit

Puun koostumus vaihtelee puulajista toiseen. Puun pääkomponentteja ovat karkeasti selluloosiin ja hemiselluloosiin jaotellut polysakkaridit sekä sidosaineena toimiva ligniini. Hemiselluloosan luultiin aiemmin olevan välituote selluloosan biosynteesissä, mistä sen nimitys johtuu. Hemiselluloosiin luetaan kuitenkin useita polysakkarideja, joiden biosynteesi on erilainen selluloosaan verrattuna. Taulukossa 3.1 on esitetty männyn ja koivun tyypilliset koostumukset. [32, s. 138]

**Taulukko 3.1:** Männyn ja koivun koostumukset [57, s. 29]

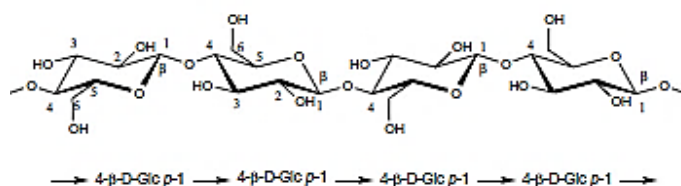
Komponentti	Mänty (%)	Koivu (%)
Selluloosa	40	40
Hemiselluloosa	25–30	30–35
Ligniini	25–30	20–25
Muut (pääosin uuteaineet)	<5	<5

Suomessa paperintuotantoon käytetään pääosin kuusta, mäntyä ja koivua [31, s. 27]. Eri puulajien kuidut poikkeavat merkittävästi toisistaan. Mäntyä ja koivua käytetään enimmäkseen sulfaattimassan valmistukseen, kuusi soveltuu näitä paremmin mekaanisen massan valmistukseen [31, s. 30]. Havupuiden kuitupituus on yleensä 2–4 mm ja lehtipuiden 1–2 mm [4, s. 28–29]. Koivu soveltuu hyvin paperintuotantoon, koska se on yksi pitkäkuituisimmista ja kuitupitoisimmista lehtipuista [4, s. 28–29]. Eukalyptus on Etelä-Amerikassa tärkeä paperin raaka-aine [4, s. 28–29]. Eukalyptuslajeja on paljon, mutta

vain muutamat soveltuvat paperin raaka-aineeksi [4, s. 28–29]. Eukalyptuksella on koi-vun kanssa yhtäsuuri kuitupitoisuus, mutta kuidut ovat lyhyempiä [4, s. 28–29].

### 3.1.1 Selluloosa

Selluloosa on polysakkaridi, joka muodostuu glukoosianhydridiyksiköistä. Se on raken-teeltaan lineaarinen polymeeri, jonka yksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa  $\beta$ -(1→4)- gly-kosidisidoksilla. Kuvassa 3.1 on esitetty selluloosamolekyylin rakenne. [32, s. 138]

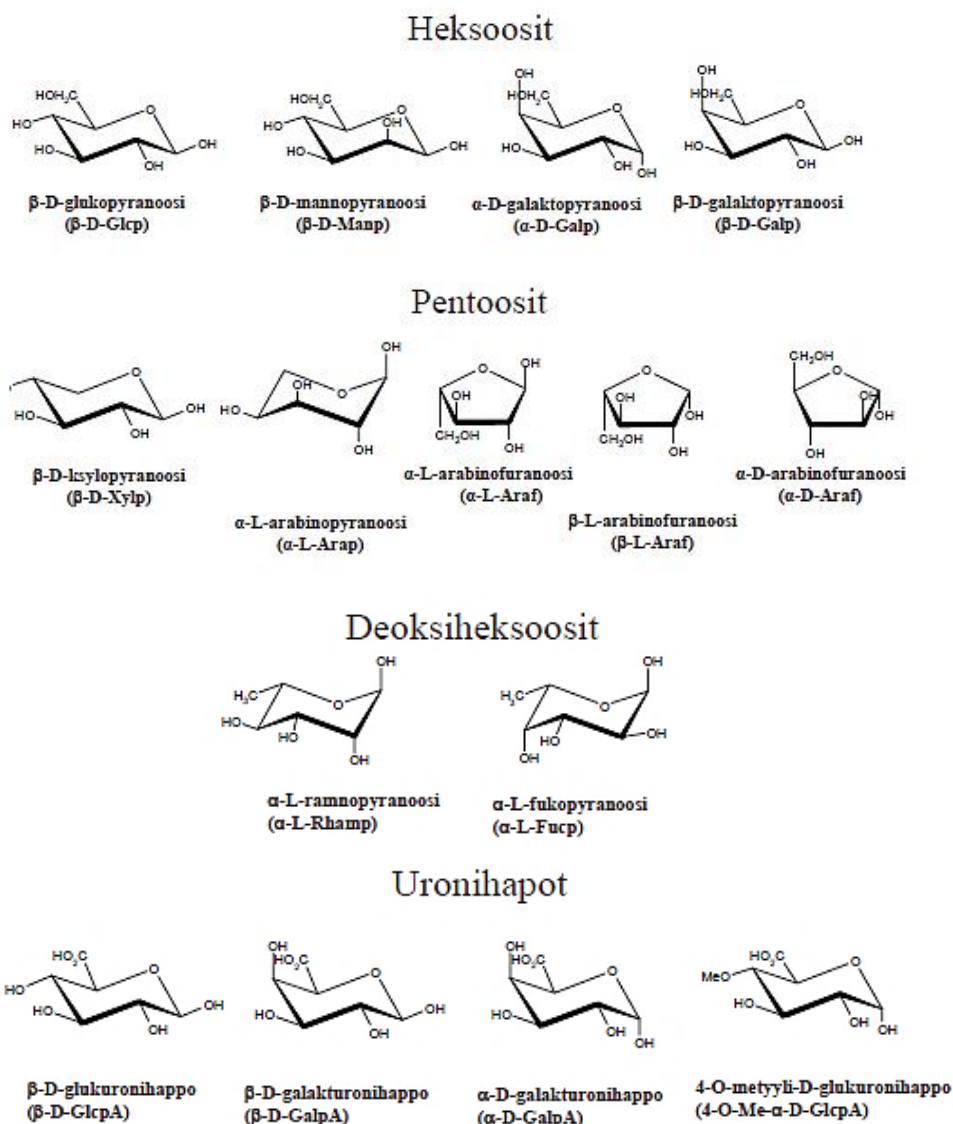


**Kuva 3.1:** Selluloosamolekyylin rakenne [37, s. 15]

Selluloosamolekyylin polymeraatioaste voi olla yli 10 000, jolloin molekyylipaino on yli 1,5 miljoonaa. Sellun keitossa ja valkaisussa selluloosamolekyylit pilkkoutuvat, ja valkaistun sulfaattisellumolekyylin polymeraatioaste on noin 1000–1400. [32, s. 102]

### 3.1.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosia esiintyy puissa fibrillien välissä soluseinässä [17, s. 102]. Muista poi-keten lehtikuusen arabinogalaktaani on solunulkoinen hemiselluloosa [57, s. 38]. Hemi-selluloosat ovat pääosin heteropolysakkarideja, ja niiden kemiallinen stabiilius on yleensä matalampi kuin selluloosan [17, s. 102]. Hemiselluloosat muodostuvat hek-soosiryhmistä, pentoosiryhmistä, deoksiheksooseista ja pienistä määristä uronihappoja [48]. Kuvassa 3.2 on esitetty hemiselluloosien sisältämien rakenneyksiköiden rakenne-kaavat. Näistä ensimmäiset eli glukoosi ( $\beta$ -D-glukopyranoosi), mannaani ( $\beta$ -D-mannopyranoosi), galaktaani ( $\alpha$ -D-galaktopyranoosi ja  $\beta$ -D-galaktopyranoosi) ja ksyloosi ( $\beta$ -D-ksylopyranoosi) ovat hemiselluloosien pääkomponentit.



**Kuva 3.2:** Hemiselluloosien komponenttien rakennekaavat [48]

Havu- ja lehtipuuhemiselluloosan koostumukset eroavat toisistaan merkittävästi. Havupuiden hemiselluloosissa on yleensä enemmän happoryhmiä kuin lehtipuiden [57, s. 36]. Havupuun hemiselluloosa on pääasiallisesti galaktoglukomannaania, jota on tyypillisesti noin 15–23 % [32, s. 139–143]. Galaktoglukomannaania on kahta eri tyyppiä, joista toisessa galaktoosipitoisuus on korkea, toisessa matala [48]. Vähän galaktoosia sisältävää galaktoglukomannaania kutsutaan yleensä glukomannaaniksi [48]. Galaktoglukomannaanin lisäksi havupuussa on arabinoglukoriksylaania 7–10 % sekä pieniä määriä muita hemiselluloosia. Ksylaanit ovat lineaarisia polysakkarideja [17, s. 107]. Ksylaaneissa on happoryhmiä, joiden takia ne ovat varattuja. Havupuiden ksylaanit ovat happamempia kuin lehtipuiden [17, s. 107]. Lehtikuusessa esiintyy runsaasti arabinogalaktaania, jonka pitoisuus voi vaihdella 5–35 % välillä.

Lehtipuissa pääasiallisesti esiintyvä hemiselluloosa on glukuroniksyylaani, jonka pitoisuus on 15–30 %. Tämän lisäksi lehtipuussa on glukomannaania 2–5 % sekä hieman muita polysakkarideja. Taulukossa 3.2 on esitetty eri puulajeissa esiintyvät hemiselluloosat ja niiden rakenne. [32, s. 140–143]

**Taulukko 3.2:** *Puiden hemiselluloosakoostumus [32, s. 143].*

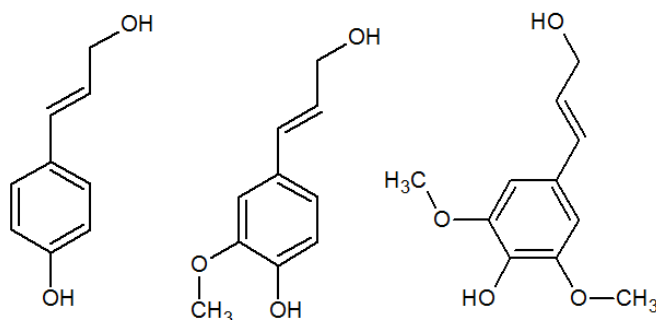
Hemiselluloosa- tyyppi	Esiintyminen	Pitoisuus puusta (%)	Rakenneosat	Mooli- suhteet	Sidos
Galakto- glukomanaani	Havupuu	5–8	$\beta$ -D-Manp $\beta$ -D-Glcp $\beta$ -D-Galp Asetyyli	3 1 1 1	1→4 1→4 1→6
(Galakto)- glukomannaani	Havupuu	10–15	$\beta$ -D-Manp $\beta$ -D-Glcp $\beta$ -D-Galp Asetyyli	4 1 0,1 1	1→4 1→4 1→6
Arabino- glukuroniksyylaani	Havupuu	7–10	$\beta$ -D-Xylp 4-O-Me- $\alpha$ -D-GlcpA $\alpha$ -L-Araf	10 2 1,3	1→4 1→2 1→3
Arabinogalaktaani	Lehtikuusi	5–35	$\beta$ -D-Galp $\alpha$ -L-Araf $\beta$ -D-Arap $\beta$ -D-GlcpA	6 2/3 1/3 vähän	1→3, 1→6 1→6 1→3 1→6
Glukuroniksyylaani	Lehtipuu	15–30	$\beta$ -D-Xylp 4-O-Me- $\alpha$ -D-GlcpA Asetyyli	10 1 7	1→4 1→2
Glukomannaani	Lehtipuu	2–5	$\beta$ -D-Manp $\beta$ -D-Glcp	1–2 1	1→4 1→4

Kuidun anioninen varaus aiheutuu pääosin hemiselluloosista [38, s. 220]. Massan valmistuksessa ei pystytä liuottamaan ainoastaan ligniiniä, vaan keitossa poistuu myös hemiselluloosaa [31, s. 31]. Tällöin hemiselluloosien poistuminen keitossa ja valkaisussa vaikuttaa huomattavasti kuidun varaukseen [38, s. 220]. Hemiselluloosien molekyyli-massa vaikuttaa puolestaan merkittävästi niiden anioniseen varaukseen [26, s. 6128]. Hemiselluloosien entsymaattinen käsittely pienentää niiden molekyyli-massaa ja täten negatiivista varausta [26, s. 6128].

### 3.1.3 Ligniini

Puun sidosaineena toimiva ligniini eroaa kemialliselta rakenteeltaan selvästi muista puun komponenteista [57, s. 39]. Ligniini on amorfinen polymeeri, eli sillä on epäsään-

nöllinen rakenne [57, s. 39]. Ligniini on solun seinämässä osittain yhdistynyt kovalenttisin sidoksin hemiselluloosaan [32, s. 164]. Ligniini on rakenteeltaan polyfenoli, ja sen monomeerit muodostuvat kolmen p-hydroksikanelialkoholin eli trans-p-kumaryylialkoholin, trans-koniferyylialkoholin ja trans-sinapyylialkoholin entsyymaattisella dehydrautumisella [32, s. 163]. Näiden rakenne on esitetty kuvassa 3.3. Valtaosa ligniinin monomeereistä on sitoutunut toiseen monomeeriin pysyvällä hiili-hiili- tai eeterisidoksella [32, s. 165].



**Kuva 3.3:** Ligniinin pääkomponentit vasemmalta lukien: trans-p-kumaryylialkoholi, trans-koniferyylialkoholi ja trans-sinapyylialkoholi [32, s. 163].

Ligniini ei ole hydroskooppinen aine, joten se estää ainesosien turpoamista kuidun amorfisessa osassa [4, s. 91]. Ligniinipitoinen kuitu on tämän seurauksena hyvin jäykkää, joten sitä on vaikea jauhaa muuten kuin katkovasti [4, s. 91]. Kemiallisten massojen keitossa havupuuligniini liukenee hyvin, joten ligniini poistuu suurimmilta osin prosessista ennen paperinvalmistusta [32, s. 178]. Valkaisukemikaalit reagoivat jäännösligniinin kanssa, joten sitä ei ole valkaistussa massassa juuri jäljellä [57, s. 64]. Valkaisemattomaan massaan sen sijaan jää hieman ligniiniä [57, s. 64]. Mekaanisiin massoihin jää huomattava määrä ligniiniä, mistä johtuen niillä on selkeästi heikommat lujuusominaisuudet kemiallisiin massoihin verrattuna [31, s. 34]. Mekaanisten massojen valkaisuissa ligniinin värilliset yhdisteet muunnetaan värittömiksi [31, s. 34].

### 3.1.4 Uuteaineet

Uuteaineilla viitataan suhteellisen laajaan ryhmään puun komponentteja, joilla on melko matala molekyylimassa, ja joita on puussa muutaman massaprosentin verran [57, s. 43]. Uuteaine määritellään yhdisteeksi, joka liukenee puusta neutraaliin liuottimeen, esimerkiksi dietyylieetteriin, asetoniin tai veteen [32, s. 186]. Uuteaineissa on muuan muassa lipidejä, terpenoideja, fenoleita, tropoloneita, glykosideja, pienimolekyylisiä hiilihydraatteja, pektiiniä, tärkkelystä ja proteiiniyhdisteitä [32, s. 186]. Uuteaineiden koostumus ja pitoisuus voivat vaihdella huomattavasti puulajin yksilöiden, saman yksilön eri osien sekä vuodenaikojen välillä [32, s. 198]. Puiden kasvupaikka, ikä ja geeniperimä voivat myös vaikuttaa uuteaineiden määrään ja koostumukseen [32, s. 198].



Uuteaineet aiheuttavat ongelmia paperitehtaan tuotantoprosessiin ja vaikuttavat useisiin paperin ominaisuuksiin [17, s. 148]. Uuteaineiden läsnäolo paperitehtaan prosessissa ei aina johdu massan epätäydellisestä pesusta, koska uuteaineita voidaan löytää myös hyvinpestystä massasta [49, s. 98]. Pihkat ovat uuteaineryhmiä, jotka liukenevat poolitto-miin, neutraaleihin orgaanisiin liuottimiin [32, s. 186]. Pihka sisältää vahamaisia, hydrofobisia uuteaineita, jotka voivat kerrostua laitteisiin ja lopputuotteeseen sekä häiritä kuitu-kuitusitoutumista, jolloin paperin lujuusominaisuudet heikkenevät [17, s. 280, 32 s. 186]. Puun kuivattamisella ennen massanvalmistusta saadaan vähennettyä pihkapitoisuutta ja täten pihkan aiheuttamia ongelmia paperin valmistusprosessissa [17, s. 162].

### 3.2 Täyteaineet

Täyteaineet täyttävät kuitujen väliin jääviä tyhjiä tiloja valmiissa paperissa [1, s. 56]. Niillä on suuri tiheys, jolloin täyteaineen lisääminen johtaa paperin suurempaan neliöpainoon [59, s. 113]. Keskeisin syy täyteaineiden käyttämiseen on niiden yleensä kuitua edullisempi hinta, jolloin täyteaineita käyttämällä voidaan parhaimmillaan saavuttaa selkeä kustannussäästö [12, s. 9105]. Yhden arvion mukaan 1 % täyteainelisyksellä voidaan saavuttaa noin \$2,5 säästö tuotettua paperitonnia kohti [6, s. 90]. Käytettävän täyteaineen määrä riippuu tuotettavasta paperilaadusta ja siltä vaadituista ominaisuuksista. Täyteaineilla on sekä positiivisia että negatiivisia vaikutuksia paperin laatuun, ja täyteainetta käytetäänkin eri paperilajeilla eri syistä. Esimerkiksi sanomalehtipaperissa täyteainetta käytetään, jotta paperin läpipainatus, opasiteetti ja vaaleus saadaan vaaditulle tasolle [31, s. 42]. Täyteaineen käyttöä sanomalehtipaperissa rajoittaa kuitenkin sen aiheuttama pölyäminen ja jäykkyys [31, s. 41]. Parhaimmillaan täyteaineita voidaan käyttää tietyillä paperilajeilla jopa yli 50 % [12, s. 9105]. Taulukossa 3.3 on esitetty tyypillisiä täyteainepitoisuuksia joillain paperilajeilla.

**Taulukko 3.3:** Täyteainepitoisuudet paperilajeittain [1, s. 57]

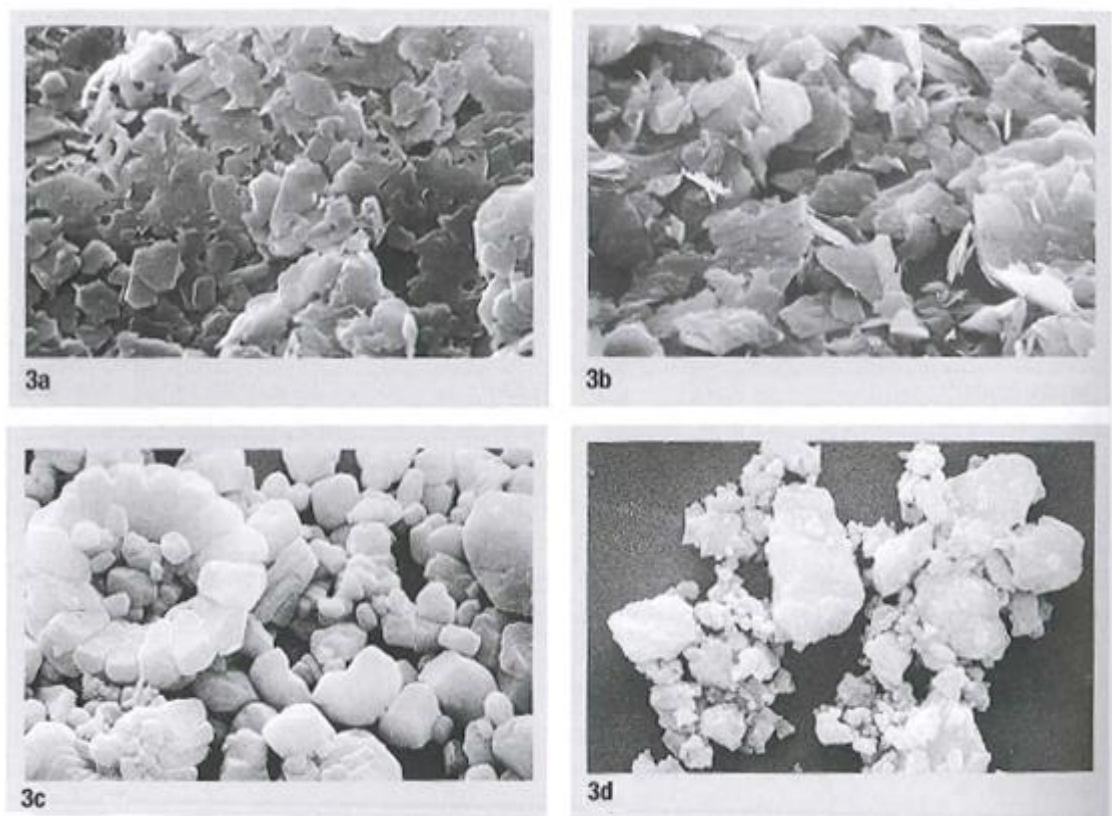
Paperilaji	Täyteaine (%)
Puuvapaa päällystetty tulostuspaperi (2-3 kerrosta)	40–55
SC (superkalanteroitu paperi)	29–38
LWC (kevyesti päällystetty paperi)	30–35
Puuvapaa päällystämätön	8–28
Sanomalehtipaperi	0–15

Täyteaineet vaikuttavat useisiin paperin ominaisuuksiin [1, s. 56]. Täyteaineilla on positiivinen vaikutus esimerkiksi paperin formaatioon, vaaleuteen ja opasiteettiin [1, s. 57]. Formaatiolla tarkoitetaan paperin neliömassan pienimuotoista vaihtelua ja opasiteetilla paperin läpinäkyvyyttä [31, s. 101]. Joillain paperilaaduilla on tärkeää saada paperiin erinomaiset optiset ominaisuudet. Tällöin voidaan käyttää kalliimpia, mutta omi-

naisuuksiltaan parempia pigmenttejä. Täyteaineen ja pigmentin ero ei ole täsmällinen, mutta yleensä puhutaan pigmentistä silloin, kun käytetään hinnaltaan suhteellisen kallista täyteainetta laadun parantamiseksi [1, s. 87].

Täyteaineet heikentävät paperin lujuusominaisuuksia, mikä rajoittaa niiden käyttöä. Tämä johtuu toisaalta siitä, että täyteaineet sitoutuvat paperirainaan luontaisesti vain heikoilla van der Waals -voimilla, toisaalta siitä, että täyteaineet asettuvat kuitujen väliin, jolloin kuitujenvälisten sidosten muodostuminen estyy [4, s. 278]. Jos paperin täyteainepitoisuus kasvaa, on lisättävä myös kuivalujaliiman annostelua, mikäli lujuusominaisuudet halutaan säilyttää aiemmalla tasolla [1, s. 87].

Tyypillisesti käytettyjä täyteaineita ovat kaoliini, talkki, kalsiumkarbonaatit ja titaanioksidi. Kalsiumkarbonaatteja on saatavilla liidun, PCC:n (Precipitated Calcium Carbonate) ja GCC:n (Ground Calcium Carbonate) muodossa. Talkki ja titaanioksidi ovat yleensä käytössä paperikoneilla pigmenttinä. Kuvassa 3.4 on esitetty kuvia kaoliinisavesta, talkista, liidusta ja GCC:stä. [1, s. 60]



**Kuva 3.4:** Kaoliinisavi (3a), talkki (3b), liitu (3c) ja GCC (3d). Muokattu lähteestä [1, s. 60]

Taulukossa 3.4 on esitetty joidenkin täyteaineiden fysikaalisia ominaisuuksia. PCC ja GCC, samoin titaanioksidin rutiili ja anataasi ovat ominaisuuksiltaan melko samankaltaisia. Muuten täyteaineet eroavat selkeästi toisistaan. Täyteaineiden tiheydet ovat huomattavan suuria selluloosan tiheyteen  $1,5 \text{ kg/dm}^3$  verrattuna.

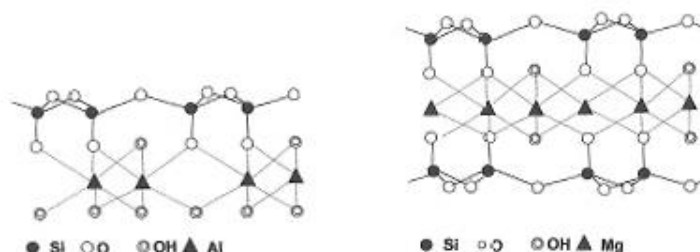
**Taulukko 3.4:** Joidenkin täyteaineiden fysikaalisia ominaisuuksia. Muokattu lähteestä [23, s. 119, 1, s. 59, 49, s. 95].

	Kaoliini	Talkki	PCC	GCC	TiO <sub>2</sub> (rutiili)	TiO <sub>2</sub> (anataasi)
Tiheys ( $\text{kg/dm}^3$ )	2,8	2,7	2,7	2,7	4,2	3,8
Taitekerroin	1,56	1,57	1,56	1,60	2,76	2,55
Vaaleus ISO (%)	70–90	70–88	92–97	86–97	97–99	97–99
pH (10 % suspensio)	5	7–9	9–11	9–11		
Isoelektr. piste, pH	2		8,3	8,3	6,7	6

Täyteaineilla on yleensä luonnostaan heikko retentio. Täyteaineen heikko retentoituminen voi nostaa paperin toispuoleisuutta [24, s. 67–68]. Tasoviirakoneilla paperissa on matalampi hienoaie- ja täyteainepitoisuus viirapuolella, ja vastaavasti kuitua ja täyteainetta on enemmän paperin yläpinnalla [24, s. 67–68]. Toispuoleisuus johtaa siihen, että paperilla on esimerkiksi erilainen vaaleus, väri ja kiilto sen eri puolilla [24, s. 67–68]. Kaksoisviirakoneilla paperilla on korkeampi täyteainepitoisuus molemmilla pinnoilla, jolloin keskiosassa täyteainetta on vähemmän [24, s. 67–68]. Täyteaineiden retentio riippuu voimakkaasti pH:sta [49, s. 95]. Taulukossa 3.4 on esitetty täyteaineiden isoelektriset pisteet eli pisteet, joissa täyteaineen varaus on nolla. Täyteaineet voivat esiintyä prosessin pH:sta riippuen joko anionisena tai kationisena [49, s. 94].

### 3.2.1 Kaoliini

Kaoliini on luonnon mineraali, jonka teoreettinen rakennekaava on  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [1, s. 58]. Kaoliini on kiderakenteeltaan levymäinen silikaattimineraali, jonka kaksikerrosrakenteen toisen kerroksen muodostaa tetraedrinen piioksidi ja toisen oktaedrinen alumiini [4, s. 273, 1, s. 58]. Piioksidi ja alumiini ovat liittyneet toisiinsa happiatomilla, ja kerrosten välissä on vetysidoksia [1, s. 58]. Kuvassa 3.5 on esitetty kaoliinin ja talkin rakenne.



**Kuva 3.5:** Kaoliinin (vasemmalla) ja talkin rakenne [57, s. 237]

Kaoliinia on saatavilla eri partikkelikoossa sekä eri vaaleudessa [1, s. 58]. Se on hyvä yleistäyteaine, sillä sitä voidaan käyttää useille eri paperilaaduille [1, s. 58]. Kaoliini on kemiallisesti inertti [6, s. 91]. Kaoliini voidaan toimittaa paperitehtaalte joko liuoksena tai jauheena [6, s. 92].

### 3.2.2 Talkki

Talkkia eli  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  käytetään täyteaineena hyvien painettavuusominaisuuksien saavuttamiseksi [59, s. 121]. Se on ominaisuuksiltaan melko lähellä kaoliinia [4, s. 273]. Talkki on rakenteeltaan kaoliinin tavoin levymäinen silikaattimineraali [4, s. 273]. Kuvassa 3.5 on esitetty talkin rakenne. Talkkia käytetään usein pigmenttinä yhdessä joko kaoliinin tai kalsiumkarbonaatin kanssa [59, s. 121].

Talkkia käytetään paperitehtaalte myös pihkan kontrollointiin [59, s. 121]. Talkin etuina on sen inerttiys ja toimivuus pH:n muutoksista huolimatta [11]. Talkki on voimakkaasti hydrofobinen eli vettä hylkivä, jolloin se sitoo voimakkaasti orgaanisia aineita itseensä [11, s. 2, 4, s. 273].

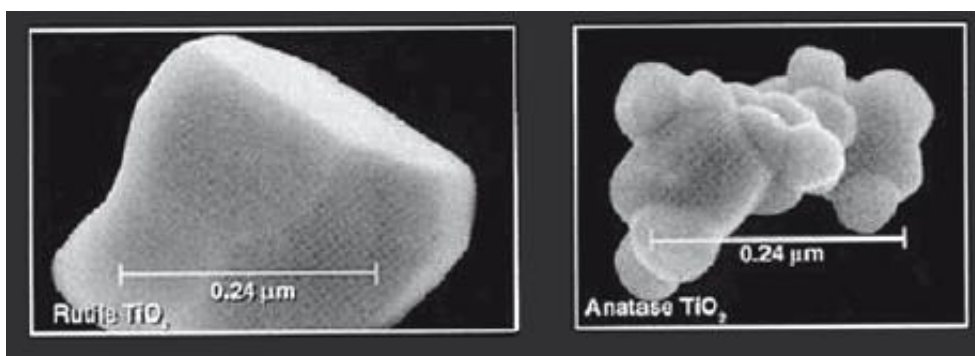
### 3.2.3 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiumkarbonaatteja käytetään paperikoneella joko liidun, GCC:n tai PCC:n muodossa [59, s. 117]. Liitu on luonnosta saatava mineraali [31, s. 39]. Sillä on kuitenkin useimman käyttöön liian alhainen vaaleus, 80–85 % [31, s. 39]. GCC:llä vaaleus on 86–97 %, ja PCC:llä 92–97 % [1, s. 59, 23, s. 119]. GCC valmistetaan jauhamalla marmorista ja PCC kalkkikiveä polttamalla ja uudelleensaostamalla [31, s. 40].

Kalsiumkarbonaatit liukenevat happamissa oloissa hiilidioksidiksi ja kalkkimaidoksi [31, s. 39]. Tästä syystä kalsiumkarbonaatteja käytetään alkalisissa paperinvalmistusprosesseissa [1, s. 58]. PCC:tä voidaan kuitenkin käyttää myös lievästi happamissa olosuhteissa, koska sen liukoisuus on silloin pieni [31, s. 39].

### 3.2.4 Titaanidioksidi

Titaanidioksidi on synteettinen pigmentti, jolla on hyvät optiset ominaisuudet [1, s. 63]. Sen kahta eri kidemuotoa, anataasia ja rutiilia käytetään paperinvalmistuksessa [1, s. 63]. Rutiili on stabiilimpi ja tiiviimpi, mutta myös anataasilla on korkea tiheys [1, s. 63]. Molemmilla on korkea taitekerroin, rutiililla hieman korkeampi [59, s. 113]. Kuvassa 3.6 on esitetty SEM-kuva rutiilista ja anataasista [59, s. 121].



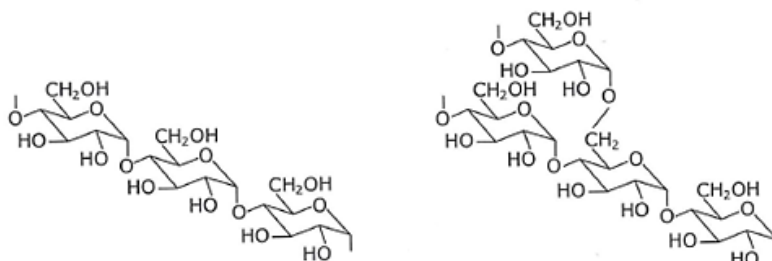
**Kuva 3.6:** SEM-kuva rutiilista (vasemmalla) ja anataasista [59, s. 121].

Titaanidioksidia käytetään, kun paperilta vaaditaan korkeaa opasiteettia [1, s. 63]. Titaanidioksidi on kuitenkin kallista ja sillä on pienen koon takia huono retentio [1, s. 63]. Tämän takia sitä käytetään lähinnä silloin, kuin tarpeeksi hyvää opasiteettia on vaikea saavuttaa, esimerkiksi ohuilla paino- ja erikoispapereilla [32, s. 275].

### 3.3 Kuivalujaliima

Kuivalujaliima nostaa paperiin muodostuneiden sidosten lukumäärää [50, s. 63]. Sidosten lisääntyessä paperin lujuus kasvaa [50, s. 63]. Tavallisesti kuivalujaliimana käytetään tärkkelystä [1, s. 79]. Kuten selluloosa, tärkkelys on D-glukoosista muodostunut polymeeri [1, s. 298]. Tärkkelyksen ja selluloosan erilaiset fysikaaliset ominaisuudet johtuvat glukoosimolekyylien erilaisesta sitoutumisesta, sillä selluloosamolekyylit ovat lineaarisia tärkkelysmolekyylien ollessa haarautuneita [4, s. 298].

Sopiva tärkkelyksen määrä riippuu muista käytetyistä kemikaaleista, paperinvalmistustavasta, paperille halutuista ominaisuuksista ja paperikoneen tuotannosta [6, s. 83]. Pehmopapereissa käytetään hyvin vähän tai ei ollenkaan tärkkelystä, kirjoitus- ja tulosuspapereissa tärkkelystä voi olla jopa 10 % paperin painosta [6, s. 83]. 75 % maailman paperintuotantoon käytettävästä tärkkelyksestä saadaan maissista, 10 % tapiokasta, 8 % vehnästä ja 7 % perunasta [6, s. 83]. Eri alkuperästä saatavalla tärkkelyksellä on erilaiset polysakkaridien eli amyloosin ja amylopektiinin suhteet [59, s. 173]. Amyloosi on lineaarinen, ja se sisältää vain  $\alpha$ -(1→4) sidoksia, kun taas amylopektiini on haaroittunut ja se sisältää sekä  $\alpha$ -(1→4) että  $\alpha$ -(1→6) -sidoksia [4, s. 298]. Esimerkiksi perunatärkkelyksessä on 21 % amyloosia ja 79 % amylopektiiniä, maissitärkkelyksessä vastaavien lukujen ollessa 28 ja 72 [59, s. 173]. Kuvassa 3.7 on esitetty amyloosin ja amylopektiinin rakennekaavat.



**Kuva 3.7:** Amyloosin (vasemmalla) ja amylopektiinin rakennekaavat. Amyloosi on lineaarinen polymeeri, amylopektiini haaroittunut. Muokattu lähteestä [1, s. 80].

Tärkkelys on luonnostaan anioninen. Paperitehtailla käytetään yleensä kationisoitua tärkkelystä, koska retentio anionisen tärkkelyksen ja anionisen kuidun välillä olisi heikko [1, s. 82]. Tärkkelys kationisoidaan lisäämällä monomeeristä tai polymeeristä tertiääristä amiinia, tai kvaternäärisiä ammoniumryhmiä [56, s. 119]. Tertiääriset amiinit on protonoitava, jotta ne saadaan varatuiksi, ja ne ovat korkeissa pH:ssa vain hieman kationisia [56, s. 119]. Tertiäärisen tärkkelyksen kationisuus alkaa laskea, kun pH nousee yli arvon 6,0 [6, s. 86]. Kvaternääriset tärkkelykset pysyvät kationisina eri pH:ssa [56, s. 119]. Jotta kationinen tärkkelys on retentoituva ja toiminnallinen, sen on saavutettava kuidun anioniset osat [47, s. 108]. Anionista tärkkelystä on käytössä paperikoneilla, joissa paperinvalmistusprosessi on hyvin hapan ja kationinen [1, s. 83]. Tärkkelyksen sijaan kuivalujaliimana voidaan käyttää muita luonnonpolymeerejä tai synteettisiä kuivalujaliimoja. Esimerkiksi C-PAM:a eli kationista polyakryyliamidia voidaan käyttää kuivalujaliimana. [1, s. 88–89]

### 3.4 Hydrofobiliima

Hydrofobiliimauksen tarkoitus on vähentää paperin nesteabsorptiota eli paperin kykyä imeä itseensä vettä [4, s. 289–290]. Hydrofobisuudesta on hyötyä paperitehtaalla, jatkojalostuksessa ja loppukäytössä [31, s. 45]. Liimausaste voidaan määrittää Cobbmenetelmällä, jolloin määritetään tietyn ajan, yleensä 60 sekunnin jälkeen paperiin imeytynyt vesimäärä [31, s. 45]. Liimauksen tavoitteena ei ole nesteen absorption täydellinen estäminen, vaan hidastaa sitä niin, että paperi absorboi minuutin aikana esimerkiksi 30 % vesimäärästä, jonka liimaamaton paperi absorboisi [4, s. 290].

Liimat jaetaan hartsiliimoihin ja neutraaliliimoihin [31, s. 46]. Yleensä hartsiliimoja käytetään happamissa oloissa, neutraaliliimoja neutraaleissa ja alkalisissa [31, s. 46]. Suomessa hartsiliima valmistetaan mäntyöljystä, joka saadaan sulfaattikeiton sivutuotteena [4, s. 289]. Hartsiliimaukseen tarvitaan alumiinia, joka muodostaa hartsin kanssa lopullisen liiman, alumiiniresinaatin [59, s. 74]. Perinteisesti hartsiliimaukseen on käytetty alunaa eli alumiinisulfaattia, mutta käytössä on myös polyalumiinikloridi eli

PAC [24, s. 78]. Alumiiniresinaatti sintrautuu kuitujen pinnalle kuivatusosassa [4, s. 292]. Valkaisemattomissa massoissa on runsaasti karboksyyliiryhmiä, joten niiden hartsiliimaus on helpompaa kuin valkaistujen massojen [4, s. 293]. Hartsiliima ei reagoi selluloosan kanssa [34, s. 155].

Tyypillisimpiä neutraaliliimoja ovat alkyyliketeneidimeeri eli AKD ja alkyleenimeripihkahappoanhydridi eli ASA [31, s. 46]. Neutraaliliimat reagoivat selluloosan OH-ryhmien kanssa [31, s. 47]. ASA:n reaktio selluloosan kanssa on nopeampi kuin AKD:n, joka kypsyy lopullisesti vasta varastoinnissa [31, s. 47]. AKD:ta käytetään neutraaleissa tai hieman alkaalisissa oloissa [59, s. 77]. ASA:ta voidaan käyttää neutraalien olosuhteiden lisäksi myös happamissa oloissa [31, s. 47].

### 3.5 Märkälujaliima

Paperi on märkälujaa, jos sen vetolujuus on täydellisen kastumisen jälkeen yli 15 % kuivavetolujuudesta. Paperi ei ole pelkän hydrofobiliimauksen jälkeen märkälujaa, koska hydrofobiliimaus ei estä veden absorptiota paperiin, ainoastaan hidastaa sitä. Loppukäyttö voi vaatia joiltain paperikoneella valmistettavilta paperilaaduilta hyvää märkälujautta, jolloin massaan lisätään märkälujaliimaa. [4, s. 304]

Paperinvalmistusolosuhteista riippuen käytössä on useita eri märkälujaliimoja [59, s. 147]. Happamassa paperinvalmistusprosessissa käytetään yleensä joko ureaformaldehydiä tai melamiiniformaldehydiä [31, s. 45]. Neutraalissa tai alkaalisessa prosessissa tavallisimmin käytetty märkälujaliima on polyamidi-epikloorihydridi [31, s. 45].

### 3.6 Retentioainesysteemi

Retentioainesysteemin tehtävä on parantaa hienoaineiden tarttumista paperirainaan, jonka lisäksi käytetyt kemikaalit vaikuttavat prosessiin ja joihinkin valmiin paperin ominaisuuksiin. Retentioainesysteemiä on tarkasteltu tarkemmin seuraavassa luvussa.

### 3.7 Fiksatiivit

Fiksatiiveilla tarkoitetaan aineita, joilla voidaan neutraloida anionisia häiriöaineita ennen kationisten kemikaalien lisäämistä prosessiin [59, s. 189]. Häiriöaineet voivat reagoida kationisten kemikaalien kanssa ja ne nostavat paperikoneen johtokykyä. Fiksatiivina voi toimia yksinkertainen epäorgaaninen suola, tavallisesti alumiini, tai korkeasti varattu kationinen polymeeri [59, s. 189]. Shulz-Hardy -säännön mukaan tarvittavan vastaionin konsentraatio riippuu käänteisesti valenssin kuudennesta potenssista [24, s. 78]. Tämä tarkoittaa sitä, että vastakkaisesti varatun ionin pintavarauksen neutraloinnin tehokkuus riippuu voimakkaasti valenssielektronien määrästä [24, s. 78]. Jos

yhdenarvoisia ioneja tarvittaisiin 1 mooli, kahdenarvoisella ionilla saavutetaan sama vaikutus 0,0156 moolilla ja kolmenarvoisella 0,00137 moolilla.

Paperitehtaan prosessissa esiintyy vaihteleva pitoisuus liuenneita ja kolloidisia aineita (LK-aineet). LK-aineet ovat polyelektrolyyttejä, muita liuenneita aineita ja hyvin pieniä (vähintään yksi dimensio pienempi kuin 1  $\mu\text{m}$ ) partikkeleita, joita esiintyy paperitehtaan vesissä [26, s. 6110]. Negatiivisesti varattua LK-ainetta kutsutaan usein anioniseksi häiriöaineeksi [26, s. 6110]. Anioniset häiriöaineet ovat massan mukana tulevia anionisia aineita, joita ei lisätä tarkoituksella [9, s. 438]. Näitä ovat esimerkiksi ligniinin hajoamistuotteet, massanvalmistus- ja valkaisukemikaalit [13, s. 438]. Häiriöaineiksi luetaan myös massaan jääneet rasva- ja hartsihapot [26, s. 6117]. Päällystetyn hylyn lisääminen kiertoon voi lisätä häiriöainepitoisuutta [26, s. 6117].

Aluna eli alumiinisulfaatti on paperikoneella perinteisesti käytetty fiksatiivi, joka vähentää tai kumoaa negatiivisia pintavarauksia [24, s. 70]. Kolmenarvoisen alumiinionin takia aluna on suosittu fiksatiivi paperikoneella [24, s. 78]. Alunaa voidaan käyttää paperikoneella myös hartsiliimaukseen ja pH:n säätämiseen [24, s. 78]. Lisäksi aluna puhdistaa kierto- ja jätevesiä [23, s. 418–419].

Alumiiniyhdisteiden sijaan voidaan käyttää kationisia polymeerejä häiriöaineiden neutralointiin. Polyelektrolyytit, joilla on korkea kationinen varaus, ovat hyvin tehokkaita kumoamaan negatiivisia pintavarauksia [24, s. 70]. Fiksatiiveina käytetyillä polymeereillä on yleensä suhteellisen matala molekyylimassa, noin 10 000–500 000 g/mol [24, s. 82]. Käytettyjä polymeerejä ovat esimerkiksi polyamiinit ja poly-DADMAC (polydimetyyliammoniumkloridi) [59, s. 101–102]. Myös esimerkiksi tärkkelys tai kationinen polyakryyliamidi voivat käyttäytyä kuten fiksatiivit, vaikka ne lisätään prosessiin muiden vasteiden saamiseksi [59, s. 101–102]. Kationiset polyelektrolyytit toimivat myös silloin, kun prosessin pH on niin korkea, että alumiini saostuu [24, s. 70]. Erityisesti kvaternääriset amiinit pysyvät hyvin kationisina korkeassakin pH:ssa [24, s. 81]. Kationisilla polyelektrolyyteillä on hyvä affiinisuus, eli ne pysyvät pieninäkin konsentraatioina hyvin adsorboituneena pinnoille [24, s. 82]. Näistä syistä polyelektrolyyttejä on otettu paperikoneilla käyttöön, vaikka ne ovat usein yksikköhinnaltaan alunaa kalliimpia [24, s. 70].

### 3.8 Yhteenveto

Kuidun lisäksi paperitehtaalla on käytössä useita kemikaaleja. Taulukossa 3.5 on yhteenveto tyypillisesti paperikoneilla käytettävistä kemikaaleista ja niiden tehtävistä.



**Taulukko 3.5:** Paperitehtaalla käytössä olevat kemikaalit ja niiden keskeiset tehtävät

Komponentti	Usein käytettyjä kemikaaleja	Tehtävä
Kuivalujaliima	Tärkkelys	Kuitujenvälisten sidosten lisääminen
Hydrofobiliima	Hartsiliima AKD ASA	Nesteen paperiin imeytymisen hidastaminen
	Aluna PAC	Hartsiliimaus
Märkälujaliima	Ureaformaldehydi Melamiiniformaldehydi	Paperi säilyttää lujuuden myös kasteluna
Retentioaine	C-PAM/tärkkelys + silika/bentoniitti	Hienoaineiden retentoitumisen parantaminen vedenpoisto
Täyteaine	Kaoliini Kalsiumkarbonaatti	Kuitujen väliin jäävien tilojen täyttäminen optisten ominaisuuksien parantaminen kustannusten alentaminen
Fiksatiivi	Aluna Polyamiinit Poly-DADMAC	Häiriöaineiden neutralointi

Mainittujen kemikaalien lisäksi paperikoneen prosessiin voidaan lisätä pieniä määriä esimerkiksi värikemikaaleja paperin värjäämiseksi, bakteerientorjunta-aineita sekä happoja ja emäksiä pH:n säätämiseen.

## 4. RETENTIO

Retentiolla tarkoitetaan prosentuaalista osuutta, joka jää paperirainaan perälaatikolta viiralle syötetystä massasta [31, s. 149]. Kokonaisretentio, josta käytetään myös joskus termiä kertaretentio, voidaan määrittää sakeuksien perusteella likimääräisesti yhtälön 1 mukaisesti [31, s. 149]. Retentio voidaan määrittää myös yksittäiselle komponentille, esimerkiksi täyteaineelle [59, s. 46].

$$Kokonaisretentio = \frac{\text{perälaatikon kokonaissakeus} - \text{viiraveden kokonaissakeus}}{\text{perälaatikon kokonaissakeus}} \times 100 \% \quad (1)$$

Retentiota voidaan parantaa kemikaaleilla. Nykyisin paperikoneilla on usein käytössä kationisen tärkkelyksen tai polymeerin ja anionisen mikropartikkelin muodostamat retentioainesysteemit [39, s. 78]. Retentiokemikaalien annostelun lisäksi määritettyyn retentioon vaikuttavat monet prosessin olosuhteet, kuten ajonopeus, partikkelien kokojakauma, pH, varaustila ja ionivahvuus [5, s. 254].

Retentiokemikaalit parantavat tehokkaasti retentiota, mutta annostelussa on huomioitava vaikutukset formaatioon eli paperin pienimuotoiseen neliömassanvaihteluun [5, s. 254]. Tavoitteena onkin yleensä mahdollisimman hyvän retention sijaan tilanne, jossa hienoaineretentio on tarpeeksi korkea, mutta formaatio on edelleen vaaditulla tasolla [31, s. 149]. Jos paperilla on korkeat laatuvaatimukset formaation suhteen, polymeerin annostelua voidaan joutua vähentämään formaation parantamiseksi, vaikka retentio tällöin heikkeneekin [30, s. 19].

### 4.1 Retentionhallinnan hyödyt

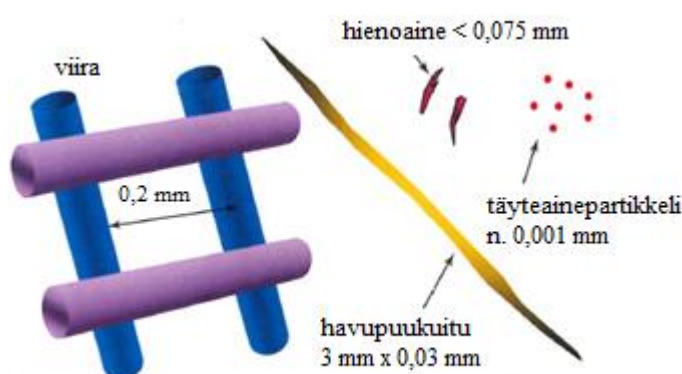
Seuraavassa on lueteltu paperikoneen hyvällä hienoaineretentiolla ja retentiokemikaalien sopivalla annostelulla saavutettavissa olevia etuja:

1. Hyvä retentio laskee viiraveden sakeutta. Lyhyeen kiertoon palautuu näin vähemmän kiintoaineita, jolloin prosessia on helpompi hallita. Paperikoneilla kierätetään tehokkaasti vettä, jolloin korkean retention ansiosta kiertovedet pysyvät puhtaampina, kun niihin ei rikastu hienoainetta. [4, s. 556]
2. Heikon retention aiheuttama lyhyen kierron epästabiilius suurentaa konesuuntaista neliömassanvaihtelua. Neliömassanvaihtelulla tarkoitetaan formaatiota selkeämpää paperin neliömassan muuttumista. [4, s. 554].

3. Hyvä retentio vähentää täyte- ja lisäaineiden kulutusta, jolloin paperinvalmistuksen kustannukset pienenevät [59, s. 40].
4. Hyvä retentio vähentää katkoja, pidentää konekudosten ikää ja nopeuttaa lajinvaihtoja. Myös nämä tekijät alentavat tuotannon kokonaiskustannuksia [31, s. 154].
5. Hyvän retention on todettu vähentävän paperin toispuoleisuutta, joka on usein korkealaatuisen paperin vaatimus. Toispuoleisella paperilla voi olla esimerkiksi erilainen kiilto tai vaaleus eri puolilla. Tällöin paperi voi alkaa käyristyä käytössä, erityisesti paperin altistuessa kosteuspitoisuuden tai lämpötilan muutokselle. [28, s. 852]

## 4.2 Mekaaninen ja kemiallinen retentio

Retentio jaetaan mekaaniseen ja kemialliseen retentioon. Mekaanisella retentiolla tarkoitetaan sitä, että partikkelit jäävät kiinni rainaan niiden koon takia [31, s. 150]. Mekaaninen retentio riippuu viiran reikäkoosta ja kudonnasta [4, s. 561]. Pienet partikkelit pääsevät todennäköisemmin viiran rei'istä läpi suurikokoisempien partikkelien jäädessä rainaan. Tällöin mekaaninen retentio on hyvä pitkillä kuiduilla, kun taas pienikokoisilla täyteainepartikkeleilla se on huono [31, s. 150]. Kuvassa 4.1 on esitetty partikkelien tyypillisiä kokoja viiran reikäkokoan verrattuna [23, s. 295]. Valmistettavan paperin neliömassa vaikuttaa mekaanisen retention suuruuteen, koska paksummalla paperilla partikkelit jäävät paremmin kiinni rainaan [4, s. 557]. Ajonopeuden kasvattaminen heikentää mekaanista retentiota [31, s. 150]. Retentiokemikaalien annostelua voidaan tällöin muuttaa neliömassan ja ajonopeuden mukaan [14, s. 219].



**Kuva 4.1:** Partikkelien kokoja suhteessa viiran reikäkokoan. Muokattu lähteestä [23, s. 295].

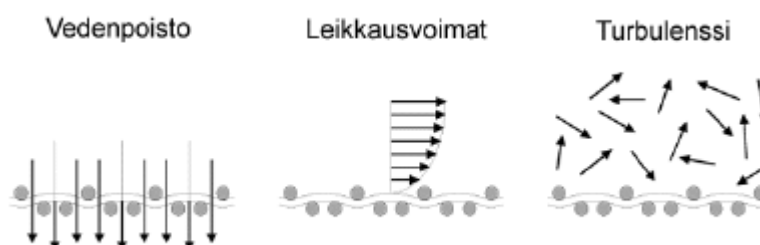
Kemiallinen retentio tarkoittaa hienoaineen sitouttamista kuituun ja toisiinsa tarkoitukseen kehitettyjä kemikaaleja käyttämällä. Nollakuidun ja yleensä anionisen täyteaineen

mekaanisen retention ollessa varauksen ja pienen fyysisen koon takia heikko, niiden retentoitumista saadaan parannettua huomattavasti kemiallisesti.

### 4.3 Hydrodynaamiset voimat

Leikkausvoimat ja turbulenssi hajottavat muodostuneita flokkeja, joten niiden suuruudet vaikuttavat retentioon. Leikkausvoimat johtuvat virtauksen keskustan ja reunojen välisestä nopeuserosta. Viiraosan leikkausvoimien suuruus vaikuttaa myös kuituorientaatioon. Kuituorientaatiolla tarkoitetaan sitä, että kuidut asettuvat paperiin enemmän konekuin poikkisuuntaisesti. Suuntautuminen tapahtuu perälaatikon kiihtyvässä huulivirtauksessa, ja viiralla kuituorientaation aiheuttaa nopeusero suotautuvan sulpun ja muodostuneen kuitumaton välillä. Leikkausvoimat ja vedenpoisto aiheuttavat mikroturbulenssia, joka vaikuttaa positiivisesti formaatioon. [31, s. 55–57]

Kuituaines kulkeutuu paperitehtaalla veden mukana vaihtelevassa sakeudessa [4, s. 101]. Sakeuden muuttuessa muuttuvat myös virtausominaisuudet [4, s. 101]. Virtauksen nopeuden ja suunnan vaihtelut aiheuttavat turbulenssin [4, s. 106]. Kitka aiheuttaa turbulenssia, ja sitä voidaan aiheuttaa virtauskanavien muuttuvilla muodoilla ja lamelleilla [31, s. 131]. Kuvassa 4.2 on esitetty viiraosalle aiheutuvat hydrodynaamiset voimat.



**Kuva 4.2:** Viiraosan hydrodynaamiset voimat [31, s. 55]

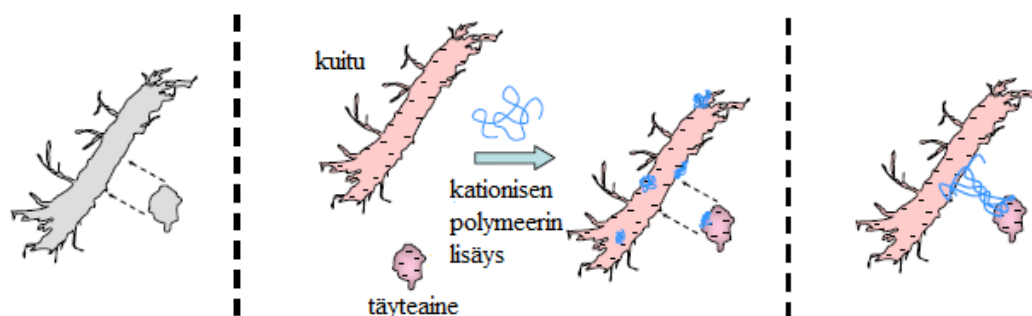
### 4.4 Flokkaantuminen

Kationisia suoloja tai polymeerejä käytetään paperikoneilla muodostamaan sidoksia hienoaaineiden välille, jolloin niiden retentio saadaan korkeammaksi kuin mitä se on pelkän mekaanisen retention vaikutuksesta. Lisätyn kemikaalin varauksesta ja molekyylimassasta riippuen flokkausmekanismi voi olla varausten neutralointi, palstanmuodostus tai silloitus. Kuvassa 4.3 on esitetty eri tavoin tapahtuva flokkautuminen.

Suolalla tai pienimolekyylisellä polymeerillä voidaan neutraloida massassa olevia varauksia [1, s. 107]. Samanmerkkisten varausten purkautuessa partikkelit voivat muodostaa sidoksia. Yleensä neutraloivat kemikaalit eivät vaikuta sähköiseen kaksoiskerrokseen,

vaan vähentävät nettovarauksen nollaan [1, s. 107]. Neutraloinnilla saadaan pieni teho kemikaalin kulutukseen nähden. Neutraloivia kemikaaleja ovat esimerkiksi aluna ja PAC [23, s. 428]. Palstanmuodostuksessa kationinen polymeeri muodostaa anionisten partikkeleiden joihinkin osiin positiivisen varauksen [1, s. 107]. Tällöin pinnalle muodostunut positiivinen varaus voi sitoutua toisen partikkelin negatiivisen varauksen kanssa. Palstanmuodostumisella toimivan polymeerin molekyylipaino on  $10^5$ – $10^6$  g/mol [1, s. 107]. Muodostuneet flokit ovat herkkiä leikkausvoimille, mutta toisaalta ne voivat muodostua helposti uudestaan [1, s. 107]. Tyypillisiä palstanmuodostuksella toimivia polymeerejä ovat polyetyleenimiini (PEI) ja poly-DADMAC [23, s. 299].

Molekyylimassaltaan suuret, tyypillisesti yli  $10^6$  g/mol kationiset polymeerit kuten polyakryyliamidit (C-PAM) muodostavat suhteellisen vahvoja sidoksia silloittamalla [1, s. 107]. Tällöin pitkä polyelektrolyyttiketju muodostaa sidoksia kahden vieressä olevan anionisen pinnan kanssa [28, s. 863]. C-PAM:n aktiiviset ryhmät eli amidi- tai hydroksyyli-ryhmät muodostavat vetysidoksia polymeeriketjun ja partikkelien hydroksyloitujen pintojen välille [22, s. 3–4]. Silloittamalla kahden negatiivisesti varatun partikkelin välille voi muodostua useampia yhteyksiä, kun silloittavan polymeerin hännät ja silmukat muodostavat siltoja partikkelien varattujen pintojen välille [1, s. 107–108]. Partikkelien välisen yhteyden vahvuus riippuu näiden sidosten lukumäärästä [1, s. 108]. Sillat kestävät kohtuullisen hyvin leikkausvoimia. Jos prosessissa on korkeita leikkausvoimia, flokit voivat kuitenkin rikkoutua, jolloin polymeeri hajoaa [1, s. 108]. Hajonnut polymeeri ei voi muodostaa uutta flokkia silloittamalla, mutta se pystyy yhä flokata palstanmuodostuksella [1, s. 108].

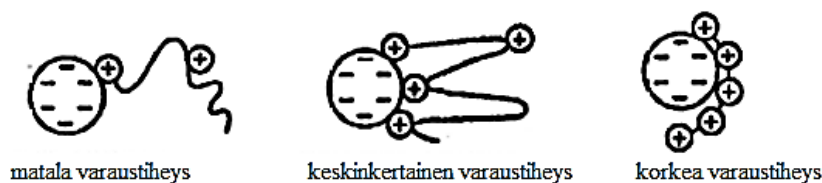


**Kuva 4.3:** Varauksen neutraloinnilla, palstanmuodostuksella ja silloittamalla toimivien suolojen tai polymeerien flokkausmekanismit vasemmalta oikealle lueteltuna. Muokattu lähteestä [28, s. 862]

Polymeerin tiedetään saavuttavan flokkaamisen maksimitason, kun se peittää partikkelin pinnasta huomattavasti pienemmän alan, kuin mitä partikkelin pinnan täydellinen kyllästämisen vaatisi [28, s. 865]. Yleisesti on pidetty polymeerin 50 % peittävyyyttä partikkelin pinnasta ihannetasona flokkien tehokkaalle muodostumiselle [1, s. 107]. Jos

polymeeri on liian suurimassainen, se peittää liian suuren osan partikkelin pinnasta, jolloin retentio heikkenee.

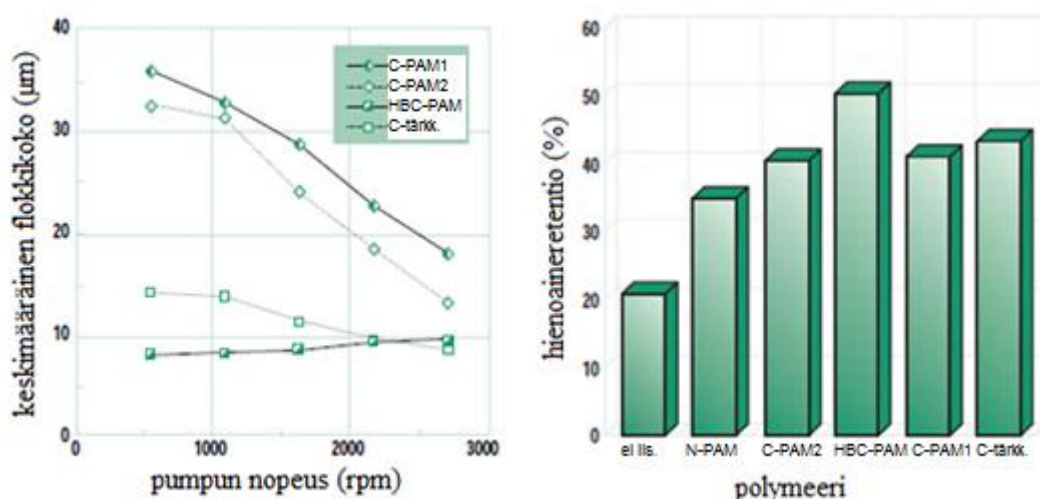
Molekyyli­massan lisäksi polymeerin varaus vaikuttaa sen tapaan muodostaa sidoksia. Tästä johtuen polymeerin valinnassa kiinnitetään huomiota sekä molekyyli­massaan että varaustiheyteen [39, s. 80, 53, s. 179]. Jos polymeerin varaustiheys on matala, on vuorovaikutus sen ja pinnan välillä heikko. Tämä johtaa heikkojen flokkien muodostumiseen [58, s. 10]. Kun polymeerin varaustiheys on matala, se voi ottaa tiiviin, kerämäisen muodon [57, s. 230]. Varaustiheyden kasvaessa polymeeri on lineaarisempi. Polymeerin varaustiheyteen voidaan vaikuttaa muuttamalla joko polymeerin dissosiaatioastetta tai substituaatioastetta [57, s. 230]. Kun polymeerin varaustiheys kasvaa, sen konformaatio muuttuu sopivaksi hyvän flokkaantumisen kannalta [58, s. 10]. Tällöin polymeeri muodostaa siltoja, ja muodostuu vahvoja flokkeja [58, s. 10]. Varaustiheyden ollessa hyvin korkea vuorovaikutukset ovat liian voimakkaita, ja kationinen polymeeri muodostaa palstoja anionisen komponentin pinnalle siltojen sijaan [58, s. 10, 52, s. 121]. Kuvassa 4.4 on esitetty polymeerin varaustiheyden vaikutus flokkautumiseen.



**Kuva 4.4:** Polyelektrolyytin varaustiheyden vaikutus vuorovaikutukseen anionisen täyteainepartikkelin kanssa. Vasemmalla olevalla polyelektrolyytillä on matala varaustiheys, jolloin se kykenee vain neutraloimaan täyteainepartikkelin pintavarausta. Kuvassa keskimmäisenä olevan keskinkertaisen varaustiheyden polyelektrolyytti silloittaa, jolloin polyelektrolyytin retentioteho on korkea. Oikeanpuolimmais­en polyelektrolyytin varaus­tiheys on niin korkea, että se muodostaa palstan täyteainepartikkelin pintaan. Muokattu lähteestä [52, s. 121]

Paperiteollisuus käyttää tavallisesti lineaarisia polymeerejä retention parantamiseen. Shin et al. julkaisemat kaksi artikkelia [53, 54] antavat viitteitä, että myös voimakkaasti haarautuneita polymeerejä voitaisiin käyttää retentiokemikaalina. Tutkimusryhmän artikkeleissa tutkittiin voimakkaasti haarautuneen polymeerin käyttäytymistä verrattuna kahteen lineaariseen, matalan kationisen varaustiheyden C-PAM:n, neutraalin polyakryyliamidiin ja kationiseen tärkkelykseen. Ryhmä valmisti haarautuneen polymeerin polyakryyliamidista. Sillä oli matala kationinen varaustiheys ja matala molekyyli­massa. Toisella C-PAM:illa (C-PAM1) oli hyvin korkea molekyyli­massa, toisella (C-PAM2) keskinkertainen. [53, 54]

Kuvassa 4.5 on esitetty keskimääräiset flokkikoot koejärjestelyssä olevan sentrifugin pumpun kierrosnopeuden funktiona eri polymeereillä. Kaikkien polymeerien määrä oli 0,05 m-%, paitsi kationista tärkkelystä oli 1,0 m-%. Kun DDJ-testeissä sentrifugin pumpun kierrosnopeutta kasvatettiin, lineaaristen polymeerien flokkikoot pienenivät leikkausvoimien kasvaessa, mikä viittaa näiden polymeerien rajalliseen leikkausvoimien sietokykyyn. Haarautuneen polymeerin pienikokoiset flokit näyttävät kestävän hyvin korkeita leikkausvoimia. Haarautunut polymeeri ei luultavasti toimi muodostamalla palstoja tai siltoja, vaan sen on esitetty toimivan muodostamalla taipuisilla hännillä tiiviitä rakenteita partikkelien kanssa. Kuvassa 4.5 on myös esitetty eri polymeereillä saadut hienoaineretentiot, kun jokaista ainetta annosteltiin 0,1 m-%. Tutkimusryhmä saavutti tutkimuksessaan korkeimman hienoaineretention haarautuneella polymeerillä. Artikkelien mukaan haarautunut polymeeri näytti menestyvän hyvin suhteessa verrokkipolymeereihin ja tärkkelykseen. Paperiteollisuus käyttää yleensä C-PAM:ja, joilla on keskinkertainen varaustiheys. Shin et al. käyttivät kuitenkin tutkimuksissaan C-PAM:eja, joilla on matala varaustiheys, joten olisikin oleellista verrata haarautuneen polymeerin flokkaamista ja retentiota korkeamman varaustiheyden C-PAM:n. [53, 54]



**Kuva 4.5:** Vasemmanpuolisessa kuvassa on esitetty keskimääräiset flokkikoot pumpun nopeuden funktiona. Oikeanpuolisessa kuvassa on esitetty hienoaineretentiot eri polymeereillä. N-PAM on neutraali polyakryyliamidi, C-PAM1 ja CPAM2 ovat kationisia polyakryyliamideja, joilla molemmilla on matala varaustiheys, ensimmäisellä on hyvin korkea ja toisella keskinkertainen molekyylimassa. HBC-PAM on haarautunut polyakryyliamidi. Muokattu lähteestä [53, 54].

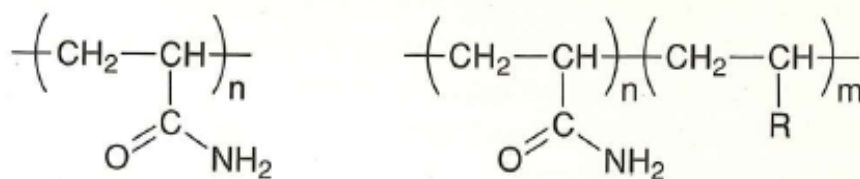
## 4.5 Retentioainesysteemit

### 4.5.1 Yksikomponenttinen systeemi

Yksikomponenttisessa systeemissä retentiota parannetaan lisäämällä massaan suolaa tai kationista polymeeriä. Suolana käytetään tavallisesti alunaa. Kationisena polymeerinä käytetään usein korkeamassaista, matalan varaustiheyden polyakryyliamidia. Suola tai polymeeri flokkaavat kappaleessa 4.3 esitetysti. Suola flokkaa neutraloimalla tai peittämällä varauksia, polymeeri voi koostaan riippuen neutraloida tai muodostaa palstoja tai siltoja. [52, s. 122]

Kationista polymeeriä käytettiin paperikoneilla vuosia retentioaineena ilman anionista komponenttia [54, s. 185]. Polymeerin käytön suosio paperiteollisuudessa selittyy sen yksinkertaisella käytöllä ja suhteellisen hyvällä retentioteholla [54, s. 185]. Tyypillisesti polymeerinä on käytetty polyakryyliamideja tai polyetyleeni-imiineitä [50, s. 46]. Kationinen polyakryyliamidi ei juurikaan vaikuta vedenpoistoon [34, s. 947]. Polyetyleeni-imiineiden on havaittu parantavan vedenpoistoa [6, s. 109].

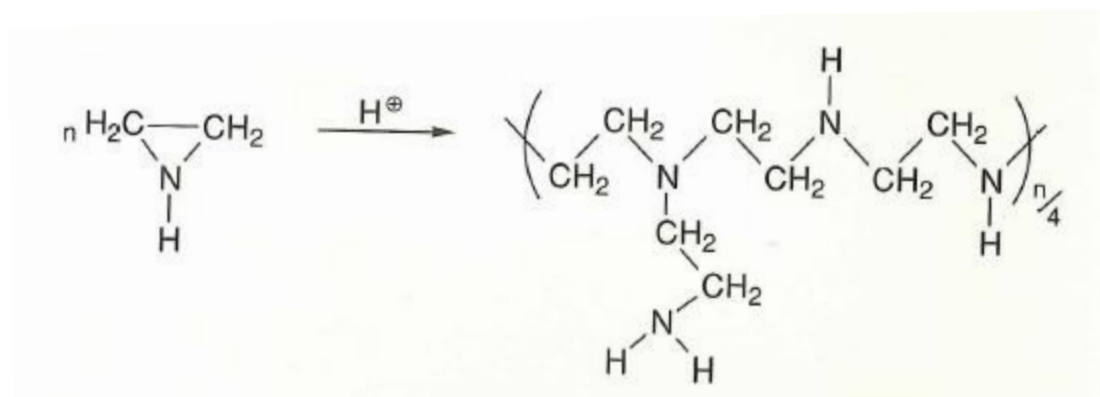
Polyakryyliamideja (PAM) käytetään paperiteollisuudessa yleisesti retentioaineena [50, s. 46]. Polyakryyliamidi on luonnostaan neutraali, mutta se voidaan anionisoida tai kationisoida, jolloin muodostuu kopolymeeri [50, s. 46]. Kuvassa 4.6 on esitetty neutraalin ja varatun polyakryyliamidin rakennekaava. Polyakryyliamidi saadaan varatuksi tekemällä siitä kopolymeeri joko kationisen tai anionisen vinyylimonomeerin kanssa [50, s. 46]. Polyakryyliamidin varaustiheys ja molekyyli massa vaikuttaa sen kykyyn muodostaa flokkeja. Hyvin korkeamassaiset, varatut kationiset polyakryyliamidit silloittavat [26, s. 6114].



**Kuva 4.6:** Vasemmalla neutraali polyakryyliamidi, oikealla kopolymeeri, jossa R edustaa varattua ryhmää [50, s. 46].

Polyetyleeni-imininit (PEI) valmistetaan etyleeni-imiinistä, josta muodostuu happaman katalyytin läsnä ollessa polymeeri. Kuvassa 4.7 on esitetty polyetyleeni-imiinin valmistus etyleeni-imiinistä. Kuten polyakryyliamideilla, PEI:n molekyyli massa vaikuttaa sen flokkaustapaan. [50, s. 48]



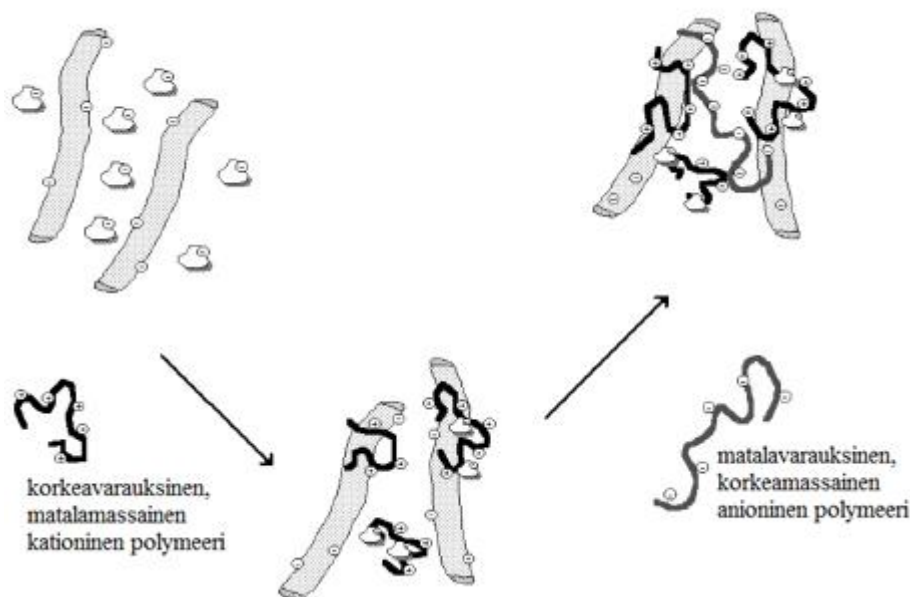


**Kuva 4.7:** Vasemmalla etyleeni-imiini, oikealla muodostunut polymeeri [50, s. 48].

#### 4.5.2 Dual-systeemit

Yksikomponenttista retentioainesysteemiä ei enää käytetä moderneilla paperikoneilla [60, s. 792]. Dual-systeemit tarkoittavat kahden kemikaalin muodostamia retentioainesysteemejä. Systeemissä toinen komponentti on kationinen, toinen anioninen. Kationisena komponenttina voidaan käyttää joko alunaa tai kationista polymeeriä, joka lisätään prosessiin ennen anionista polymeeriä.

Aluna-polymeeri -systeemissä alumiini adsorboituu anionisten partikkelien pinnalle antamaan positiivisen varauksen [52, s. 122]. Tämän jälkeen anioninen, korkeamassainen polymeeri lisätään muodostamaan vahvoja vuorovaikutuksia alunan muodostamien positiivisten varausten välille [52, s. 122–123]. Kahden erimerkkisen polymeerin muodostamassa dual-systeemissä periaate on samankaltainen kuin alunan ja polymeerin muodostamassa systeemissä. Alunan sijaan prosessiin lisätään ensin matalamassainen polymeeri, jolla on korkea kationinen varaus [52, s. 123]. Polymeeri muodostaa flokkeja kuitujen ja täyte- tai hienoainepartikkelien välille [1, s. 108]. Leikkausvoimien aiheuttaman uudelleendispersion jälkeen molekyyli­massaltaan suuri, lievästi anionisesti varattu polymeeri lisätään muodostamaan siltoja kationisten varausten palstojen välille [1, s. 108]. Tämä sitoo nollakuidun ja täyteaineen kuituihin parantaen niiden retentiota. Leikkausvoimat voivat tuhota anionisen polymeerin muodostamat sillat, joten anioninen polymeeri lisätään mahdollisimman myöhään, juuri ennen perälaatikkoa prosessiin [47, s. 107–108]. Sekä anioninen että kationinen polymeeri ovat tavallisesti lineaarisia [54, s. 185]. Kuvassa 4.8 on esitetty dual-systeemin flokkausmekanismi.



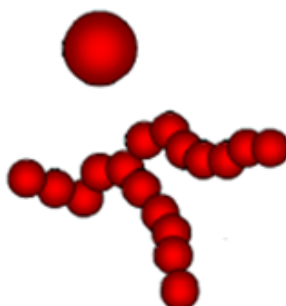
**Kuva 4.8:** Kahden polymeerin muodostaman dual-systeemin flokkausmekanismi. Prosessiin lisätään ensin kationinen polymeeri, joka muodostaa yhteyksiä anionisten partikkelien välille. Leikkausvoimat hajottavat suuret flokit, jonka jälkeen lisätty anioninen polymeeri silloittaa kationisia osia yhteen. Muokattu lähteestä [1, s. 108].

### 4.5.3 Mikropartikkelisysteemit

Mikropartikkelisysteemissä anioninen, epäorgaaninen mikropartikkeli ja polyelektrolyytti, jolla on korkea kationinen varaus, muodostavat yhdessä retentioainesysteemin. Mikropartikkelit ovat epäorgaanisia yhdisteitä, joilla on erittäin korkea ominaispinta-ala ja suuri negatiivinen varaus [24, s. 90]. Mikropartikkelit toimivat aina yhdessä kationisen polymeerin kanssa, jota ilman niillä ei ole vaikutusta retentioon [24, s. 90]. Käytetyt mikropartikkeleita ovat silika ja bentoniitti, jotka molemmat edistävät sekä retentiota että vedenpoistoa [16, s. 34].

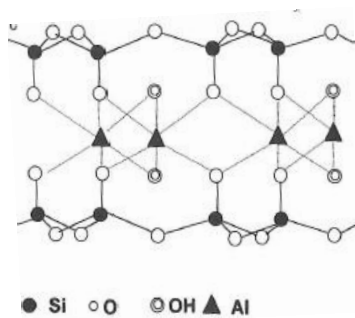
Kolloidinen silika on maailmanlaajuisesti eniten käytetty mikropartikkeli [2, s. 80]. Silikalla tarkoitetaan piioksidia  $\text{SiO}_2$ . Silika on kolloidi, joka voi olla rakenteeltaan strukturoimaton sooli tai strukturoitu geeli [24, s. 91]. Silika otettiin ensimmäisillä paperikoneilla käyttöön 1980-luvun alussa, jolloin sitä käytettiin kationisen tärkkelyksen kanssa [39, s. 78]. Alkuperäisessä silikasoolissa hiukkaskoko oli 5 nm ja ominaispinta-ala noin  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  [2, s. 80, 6, s. 110]. Soolilla tarkoitetaan pallomaisten, amorfisten silikapartikkeleiden kolloidista dispersiota [2, s. 80]. Sitten silikasoolleja on kehitetty eri partikkelikoossa [2, s. 80]. Silikaa käytetään myös geelin muodossa, jolloin silikapartikkelit muodostavat jatkuvia, kolmiulotteisia verkostoja [56, s. 1]. Ketjut voivat olla lineaarisia tai haarautuneita [2, s. 80]. Nykyisillä geeleillä on  $1200\text{--}1400 \text{ m}^2/\text{g}$  ominaispinta-

ala [6, s. 110]. Kuvassa 4.9 on esitetty silikan geeli- ja soolimuoto. Sekä sooli- että geelimuotoinen silika parantaa vedenpoistoa, mutta geeli vaikuttaa huomattavasti tehokkaammin hienoaineretentioon [24, s. 91].



**Kuva 4.9:** Silika sooli (ylhäällä) ja geeli. Muokattu lähteestä [24, s. 91].

Myös bentoniittia eli pääosin vulkaanisesta lasista ja tuhkasta muodostunutta savimineeraalia käytetään mikropartikkelina [46]. Ensimmäiset bentoniittisysteemit kehitettiin 1970-luvun lopussa [6, s. 110]. Bentoniitti käyttäytyy melko samalla tavalla kuin silika [6, s. 110]. Kuvassa 4.10 on esitetty bentoniitin rakenne [57, s. 237]. Kun bentoniittikiiteet on liuotettu veteen, niillä on myös hyvin korkea ominaispinta-ala, noin  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  sekä suuri anioninen pintavaraus [6, s. 110]. Bentoniittia käytetään yleensä kationisen polyakryyliamidin kanssa [6, s. 110]. Vedenpoiston ja retention lisäksi bentoniitti puhdistaa prosessia adsorboimalla anionista ja neutraalia kolloidista materiaalia [6, s. 110].



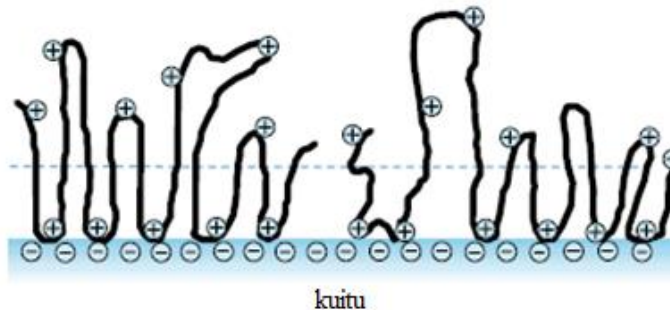
**Kuva 4.10:** Bentoniitin geneerinen rakenne [57, s. 237].

Erittäin suuren ominaispinta-alan ja korkean anionisen varauksen takia erityisesti nanosilika toimii aggressiivisemmin kuin monet muut märänpään komponentit [34, s. 947]. Silikan lisäksi vain alumiiniyhdisteet ja tärkkelyksen amyloosi saavuttavat samanlaisen partikkelimäärän tilavuusyksikköä kohti, joten näillä aineilla on merkittävä vaikutus paperikoneen kemiaan [2, s. 84]. Nykyiset pienikokoiset, dimensioiltaan nanoluokkaa olevat mikropartikkelit kykenevät tehokkaaseen hienoaineiden retentioon [16, s. 35]. Mikropartikkelien rakennetta ja varausta manipuloimalla voidaan niille saa-

vuttaa korkeampi retentioteho [16, s. 36]. Mikropartikkelin varaustiheyden on todettu vaikuttavan enemmän silikan kuin bentoniitin toimimiseen [27, s. 23].

Epäorgaaniseen mikropartikkeliin perustuvien mikropartikkelisysteemien lisäksi on kehitetty anionisia mikropolymeerejä [6, s. 111]. Mikropolymeerien kehittämiseen vaikutti silika- ja bentoniittisysteemien patentit [6, s. 111]. Mikropolymeerit toimivat pääsääntöisesti kuten bentoniitti ja silika, mutta niillä voi olla myös joitain lineaarisen polymeerin ominaisuuksia [6, s. 111]. On esitetty, että mikropolymeeri toimisi kuten mikropartikkeli muodostaen siltoja kationisten polymeerien aikaansaamien varausten välille [1, s. 39]. Kuten mikropartikkelin, myös mikropolymeerin flokkaantuminen on reversiibeli prosessi [1, s. 39]. Mikropolymeerillä saavutetaan usein hyvä kokonaisretentio ja erityisesti hyvä tuhkaretentio [6, s. 111]. Vedenpoistoon mikropolymeeri ei kuitenkaan välttämättä vaikuta yhtä tehokkaasti kuin mikropartikkelit [6, s. 111].

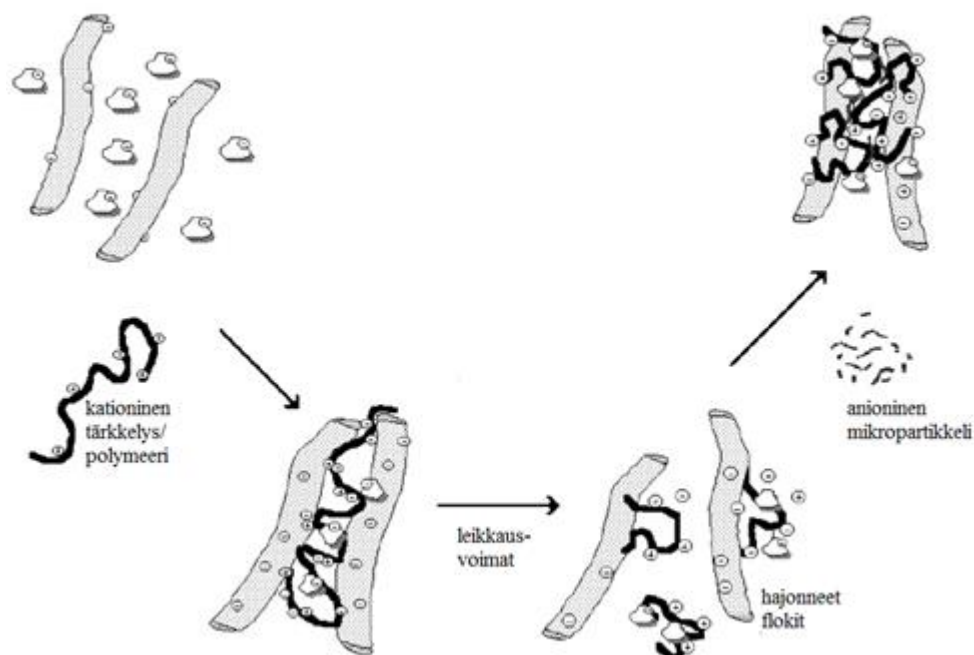
Mikropartikkelisysteemissä tyypillisesti käytettävä polymeeri on joko kationinen polyakryyliamidi tai kationinen tärkkelys. Jotta polymeeri flokkaa tehokkaasti, sen konfiguraation on oltava sopiva [39, s. 81]. Kuvassa 4.11 on esitetty polymeerin tehokasta flokkaantumista edistävä konfiguraatio, jolloin sillä on paljon häntiä ja silmukoita vuorovaikuttamassa kuidun kanssa.



**Kuva 4.11:** C-PAM:n konfiguraatio, jossa sillä on paljon häntiä ja silmukoita, jotka voivat adsorboitua kuidun pintaan. Muokattu lähteestä [39, s. 80].

Polymeeri lisätään prosessiin ennen mikropartikkelia. Kationinen polymeeri muodostaa suuria flokkeja nollakuitujen, täyteaineiden ja kuitujen välille. Korkeamassaisen polymeerin muodostamat flokit ovat suuria, jolloin formaatio on huono [23, s. 298]. Tämän takia flokit hajotetaan leikkausvoimilla [23, s. 298]. Flokit hajoavat pääasiallisesti polymeeriketjujen katketessa [39, s. 79]. Prosessiin lisätty mikropartikkeli edistää uusien, pienten ja tiiviiden flokkien eli mikroflokkien muodostumista [23, s. 298]. Mikroflokit ovat kooltaan 0,1–2,0 mm olevia pehmeitä flokkeja [47, s. 108, 23, s. 339]. Pienen fyysisen kokonsa takia mikropartikkelit mahtuvat polyelektrolyytin rakenteisiin neutraloimaan sen kationisia varauksia [34, s. 947]. Mikropartikkeli aiheuttaa paperin tasaisen

rakenteen, jonka formaatio on pieni [23, s. 298]. Kuvassa 4.12 on esitetty mikropartikkelisysteemin flokkausmekanismi.



**Kuva 4.12:** Mikropartikkelisysteemin flokkausmekanismi. Prosessiin lisätään ensin kationinen polymeeri, jonka muodostamat flokit hajotetaan leikkausvoimilla. Tämän jälkeen lisätään anioninen mikropartikkeli, joka muodostaa pieniä, tiiviitä flokkeja. Muokattu lähteestä [1, s. 109].

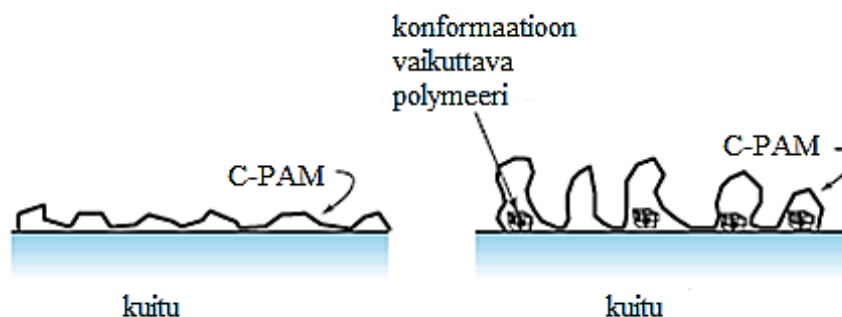
Gruberin ja Müllerin julkaisemassa tutkimuksessa [19] tarkasteltiin kahden retentioainesysteemin eli C-PAM:n ja bentoniitin sekä C-PAM:n ja kolloidisen silikasoolin annosteluiden vaikutusta flokkikokoon. Molemmista systeemeistä C-PAM:n annostelun lisäämisen havaittiin suurentavan flokkikokoa. Pienillä C-PAM:n annosmäärillä bentoniitin määrä ei vaikuttanut flokkikokoon. Kun C-PAM:n annostelu oli suurempi, bentoniitin määrän lisäämisen havaittiin nostavan flokkien kokoa. Silikan annostelun muutoksilla ei sen sijaan havaittu flokkikokoon muutoksia. Tutkimuksessa havaittiin silikan muodostavan pienempiä, mutta tiiviimpiä flokkeja bentoniittiin verrattuna. Havainto voidaan selittää silikan pienemmällä fyysisellä koolla bentoniittiin verrattuna. [19]

Kokonaisretentio paperikoneen mässässä päässä riippuu nollakuidun, täyteaineen ja liimojen aggregaatiosta, joka voi tapahtua joko koaguloitumalla tai mikroflokkaantumalla, ja muodostuneiden aggregaatioiden adsorptiosta kuitujen pintaan [34, s. 946]. Hyvä retentiosysteemi edistää aggregaatiota kuitujen pintaan, mutta ei kuitenkaan flokkaa kuituja liiallisesti [34, s. 946]. Keskeinen mikropartikkelisysteemin etu yksikomponenttiseen tai dual-systeemiin verrattuna on mikropartikkelisysteemin kyky uudelleenflokata jo muodostuneiden flokkien hajotessa [16]. Kun pelkkää polymeeriä käytettäessä lisään-

tyneet leikkausvoimat johtaisivat vähäisempään flokkulaatioon, voi leikkausvoimien suureneminen johtaa mikropartikkelisysteemin korkeampaan flokkaantumiseen pienten ja tiiviiden mikroflokkien muodostuessa [16]. Mitä pienempiä muodostuneet mikroflokit ovat, sitä paremmin ne toisaalta kestävät leikkausvoimia, jolloin retentio paranee flokkikoon pienetessä [16].

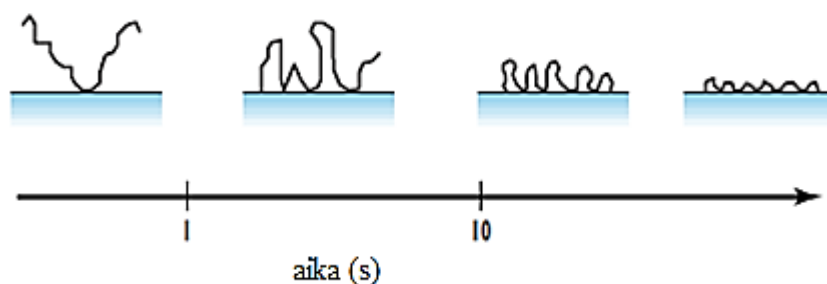
Mikropartikkelilla on merkittävä vaikutus viiraosan vedenpoistoon [34, s. 947]. Vedenpoisto on nykyaikaisilla paperikoneilla yhtä tärkeä kuin korkea retentio [34, s. 942]. Jos mikropartikkelia ei lisätä tarpeeksi prosessiin, alkaa viiraveteen jäädä nollakuitua [34, s. 945]. Turvonnut nollakuitu heikentää huomattavasti vedenpoistoa tukkimalla kuituverkon rakoja [34, s. 945]. Mikropartikkelin aikaansaama nollakuidun ja täyteaineen mikroflokkaantuminen muuttaa verkon rakenteen samankaltaiseksi kuin se on hienoaineettomassa kuituverkossa, jolloin sekä retentio että vedenpoisto paranevat [24, s. 948]. Kun vedenpoisto on tehokas, sakeus pienenee, jolloin paperin lujuus, optiset ominaisuudet ja formaatio paranevat [31, s. 154]. Vedenpoiston tehostuminen mahdollistaa myös paperikoneen korkeamman ajonopeuden [28, s. 851]. Lisäksi on edullisempaa poistaa vettä paperista viiralla kuin myöhemmin märkäpuristamalla tai haihduttamalla [4, s. 551]. Paperin neliömassan nouseminen heikentää vedenpoistoa [23, s. 296].

Mikropartikkelisysteemissä voidaan käyttää flokkaavan polymeerin konformaatioon vaikuttavaa polymeeriä (engl. blocking polymer) [39, s. 81]. Tällaista polymeeriä käytetään, kun kuidun varaus on niin korkea, että on vähennettävä flokkaavan polymeerin ja kuidun välistä sähköstaattista vuorovaikutusta [39, s. 81]. Retentioainesysteemin polymeerin konformaatiota manipuloidaan korkeasti varatulla, matalamassaisella kationisella polymeerillä [39, s. 81]. Parhaimmillaan tällaisen polymeerin käyttö saattaa parantaa huomattavasti retentiota [61]. Kuvassa 4.13 on esitetty C-PAM:n konformaation muuttuminen toisen polymeerin vaikutuksesta [39, s. 81].



**Kuva 4.13:** C-PAM:n konformaatioon voidaan vaikuttaa matalamassaisella, korkeasti varatulla polymeerillä. Muokattu lähteestä [39, s. 81].

Kemikaalien riittämätön reagointiaika voi heikentää niiden kykyä retentoida [29, s. 29]. C-PAM:n adsorptio kuituun ja täyteaineeseen tapahtuu alle sekunnissa [39, s. 81]. C-PAM vaatii kuitenkin useita sekunteja saavuttaakseen tasapainokonformaation pinnalla, johon se on adsorboitunut [29, s. 29]. C-PAM:n konformaation muuttuessa ajan kuluessa, C-PAM voi muutamien minuuttien aikana jopa menettää kykynsä tunkeutua kuidun huokosiin [39, s. 81]. Kuvassa 4.14 on esitetty C-PAM:n konformaation muuttuminen ajan kuluessa [39, s. 81]. C-PAM:n varaustiheys, määränpään sähkönjohtokyky ja kuidun pintavaraus vaikuttavat C-PAM:n konformaation muuttumiseen [39, s. 81]. C-PAM voi vaatia useita minuutteja, ennen kuin se ehtii tunkeutua nollakuidun huokosiin ja kuidun soluseinän halkeamiin [29, s. 29]. Tästä syystä C-PAM ei saisi menettää sopivaa konformaatiotaan liian nopeasti.



**Kuva 4.14:** C-PAM:n konformaation muuttuminen ajan kuluessa. Muokattu lähteestä [39, s. 80].

Polymeerin, kuten myös fiksatiivin ja tärkkelyksen, lisäyspaikan valinta voi olla jopa tärkeämpi kuin käytetty kemikaalimäärä [39, s. 79]. Polymeeri voidaan annostella joko ennen tai jälkeen konesihtiä [39, s. 79]. Lisäyspaikka vaikuttaa siihen, kuinka suuret leikkausvoimat hajottavat polymeerin muodostamia flokkeja [29, s. 28]. Jos polymeeri lisätään ennen konesihtiä, formaatio on yleensä korkeampi, myöhäisemmällä lisäyksellä taas saavutetaan korkeampi retentio [29, s. 28].



## 5. VOIMAPAPERIN VALMISTUS PK1:LLÄ

Pietarsaaren paperikone 1 tuotantokapasiteetti on noin 200 000 tonnia vuodessa. PK1 on moniajokone, jolla ajetaan säkki- ja voimapaperia sekä paperia teknisiin sovelluksiin, kuten hiekkapaperiin. Kuvassa 5.1 on kuva PK1:stä.



**Kuva 5.1:** Pietarsaaren paperikone 1 [10]

PK1:llä valmistetaan diplomityössä käsiteltävää valkaistua voimapaperia  $60\text{--}130\text{ g/m}^2$  neliömassa-alueella suoraan sellutehtaalta tulevasta sulfaattimassasta happamissa olosuhteissa. Paperin valmistuksessa käytetään havupuu- ja koivumassaa. Massa jauhetaan LC-jauhatuksella. Paperi kalanteroidaan konekalanterilla, ja sitä käytetään esimerkiksi kantokasseihin.

PK1:llä tässä diplomityössä käsiteltävän paperin valmistuksessa käytetään täyteaineena kaoliinia, liimaukseen hartsiliimaa ja AKD:ta, kuivalujaliimana kationista tärkkelystä ja retentioainesysteemissä kationista polyakryyliamidia ja silikaa. Alunaa lisätään liimauksen, pH:n alentamisen, häiriöaineiden neutraloinnin ja puhdistusvaikutuksen takia. Aluna, hartsiliima ja tärkkelys ajetaan konekyyppiin, AKD massapumpun imupuolelle, kaoliini perälaatikon syöttöpumpun imupuolelle, polymeeri painepuolelle ennen konesihtiä ja silika juuri ennen perälaatikkoa.



## 6. PAPERIKONEEN MÄRÄNPÄÄN HALLINTA

Paperikoneen määränpään tilaa voidaan kontrolloida useita eri prosessiparametreja seuraamalla. Tyypillisesti paperikoneilla mitattavia parametreja ovat [1, s. 218]:

- varaustila
- zeta-potentiaali
- sähkönjohtokyky
- lämpötila
- pH
- COD eli biologinen hapenkulutus
- sameus

Näille parametreille on määritetty teoreettisia trendejä tai tarkempia suuruusluokkia ja lukuarvoja, joihin pyrkimällä paperikoneen määränpään hallittavuutta voidaan parantaa. Tässä luvussa tarkastellaan varaustilan, zeta-potentiaalin, johtokyvyn ja pH:n vaikutusta retentioon.

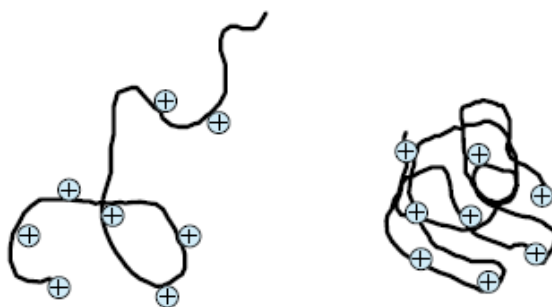
Paperikoneelta mitatun johtokyvyn perusteella saadaan tietoa massan suola- ja häiriöainepitoisuudesta. Varaustila riippuu partikkelien pintavarausten summasta, johon voidaan vaikuttaa varattujen kemikaalien annosmäärien lisäksi esimerkiksi pH:ta säätämällä. pH:ta voidaan muuttaa paperikoneella suhteellisen helposti happojen ja emästen avulla. Zeta-potentiaalin suuruus riippuu lähinnä pintavarauksista, ionivahvuudesta ja lämpötilasta. Käytetyillä kemikaaleilla ja niiden annosteluilla voidaan vaikuttaa merkittävästi eri parametrien arvoihin. Seuraavassa on pyritty tarkastelemaan niiden kemikaalien vaikutusta prosessiparametreihin, joita käytetään PK1:llä tässä diplomityössä käsiteltävän voimapaperin valmistuksessa. Käytetyt kemikaalit on esitetty kappaleessa 5. Lisäksi tässä kappaleessa on esitetty yleisiä trendejä massan valkaisun ja jauhatuksen vaikutuksesta massan ominaisuuksiin.

### 6.1 Johtokyky

Sähkönjohtokyvyllä kuvataan liuoksen kykyä kuljettaa sähkövarausta, ja sen perusyksikkö on  $\frac{S}{m}$ . Johtokyky kuvaa liuoksen ionipitoisuutta, joten sille paperikoneella mitattua arvoa voidaan käyttää epäsuorana menetelmänä massan suola- ja häiriöainepitoisuuden arvioimiseen [31, s. 148]. Korkea johtokyky viittaa suolojen tai häiriöaineiden läsnäoloon [13, s. 175–176]. Johtokykyä nostavat yksinkertaiset suolat joutuvat prosessiin

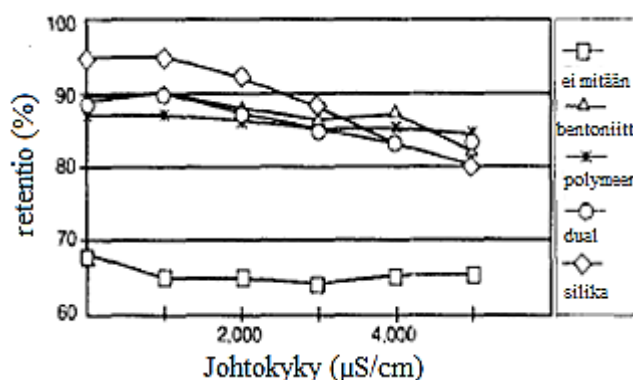
sellun valmistuksen, valkaisun ja vesiliukoisten lisäaineiden lisäämisestä [24, s. 72]. Näiden ionien konsentraatio on tyypillisesti 0,001–0,05 mol/l ja ne aiheuttavat yleensä noin 200–6 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  sähkönjohtokyvyn [24, s. 72]. Paperikoneilla on tehokas, suljettu vedenkierrätys, jolloin ionit voivat rikastua, ja niiden takia kiertoveden sähkönjohtokyky voi saavuttaa jopa 20 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  arvon. [24, s. 72] Paperikoneelle sopivana pidetty johtokyky on noin 200–5 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [24, s. 72].

Massan johtokyky vaikuttaa zeta-potentiaaliin eksponentiaalisesti [15, s. 494]. Kuiduilla on sitä negatiivisempi zeta-potentiaali, mitä pienempi arvo johtokyvyllä on [15, s. 494]. Alle 2 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyvyssä kuitujen zeta-potentiaalin arvo riippuu voimakkaasti johtokyvystä [15, s. 494]. Kun johtokyky on yli 2 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , zeta-potentiaali on melko lähellä nollaa eikä enää juurikaan muutu, vaikka johtokyky kasvaa [15, s. 494]. Korkea johtokyky aiheuttaa C-PAM:lle kiertyneen konformaation kuvan 6.1 mukaisesti. C-PAM:n kiertymistä voidaan estää valitsemalla korkeamman varaustiheyden polymeeri, joka pysyy paremmin lineaarisemmassa muodossa [39, s. 81].



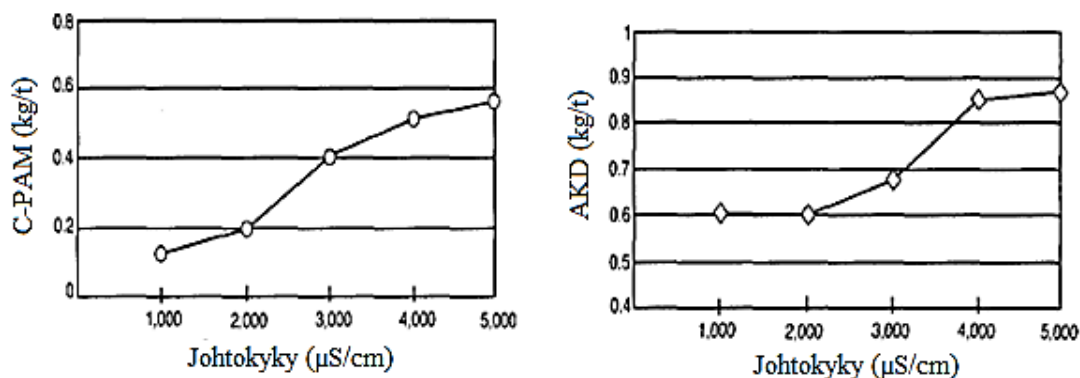
**Kuva 6.1:** Johtokyvyn vaikutus C-PAM:n konformaatioon. Vasemmalla C-PAM matalassa varaustiheydessä, oikealla korkeassa. Muokattu lähteestä [39, s. 81].

Johnsonin ja Harringtonin julkaisemassa artikkelissa [33] tutkittiin neljän erilaisen retentioainesysteemin retentiota laboratorio-olosuhteissa retentiokemikaalien vakiomäärillä. Retentioainesysteemit olivat yhden polymeerin retentiosysteemi, kahden polymeerin dual-systeemi, polymeerin ja bentoniitin mikropartikkelisysteemi ja tärkein ja kolloidisen silikan mikropartikkelisysteemi. Tutkittavan massan täyteaineena käytettiin PCC:tä 25 % pitoisuudessa. Retention todettiin laskevan johtokyvyn kasvaessa kuvassa 6.2 esitetysti. [33]



**Kuva 6.2:** Johtokyvyn vaikutus retentioihin eri retentiosysteemeissä. Muokattu lähteestä [33, s. 15].

Yleisesti retention havaitaan heikkenevän johtokyvyn kasvaessa. Erityisesti silikan ja tärkkelyksen retentiosysteemeissä saavutetaan matalassa johtokyvyssä korkea retentio, mutta retentiota menetetään selkeästi johtokyvyn kasvaessa. Artikkelissa tutkittiin johtokyvyn vaikutusta myös tehdasolosuhteissa. Tällöin havaittiin vaadittavan C-PAM:n ja AKD-liiman annostelutarpeen kasvavan johtokyvyn kasvaessa. Kuvassa on esitetty kemikaalikulutukset johtokyvyn funktiona. [33]



**Kuva 6.3:** C-PAM:n ja AKD:n annostelut johtokyvyn funktiona. Muokattu lähteestä [33, s. 15].

Artikkelin mukaan C-PAM:n annostelua jouduttiin jatkuvasti lisäämään johtokyvyn kasvaessa. AKD:n määrä voitiin pitää samana 1 000 ja 2 000 μS/cm johtokyvyillä, mutta johtokyvyn noustessa 3 000 μS/cm senkin annostelua oli lisättävä. Vaikka johtokyvyn vaikutus retentioon on paperikonekohtainen mm. käytettyjen kemikaalien sekä massan puulajien ja valmistusmenetelmän takia, voidaan Johnsonin ja Harringtonin artikkelista päätellä johtokyvyn nousemisen heikentävän retentiota ja kasvattavan kemikaalien annostelutarvetta.

## 6.2 Varaustila

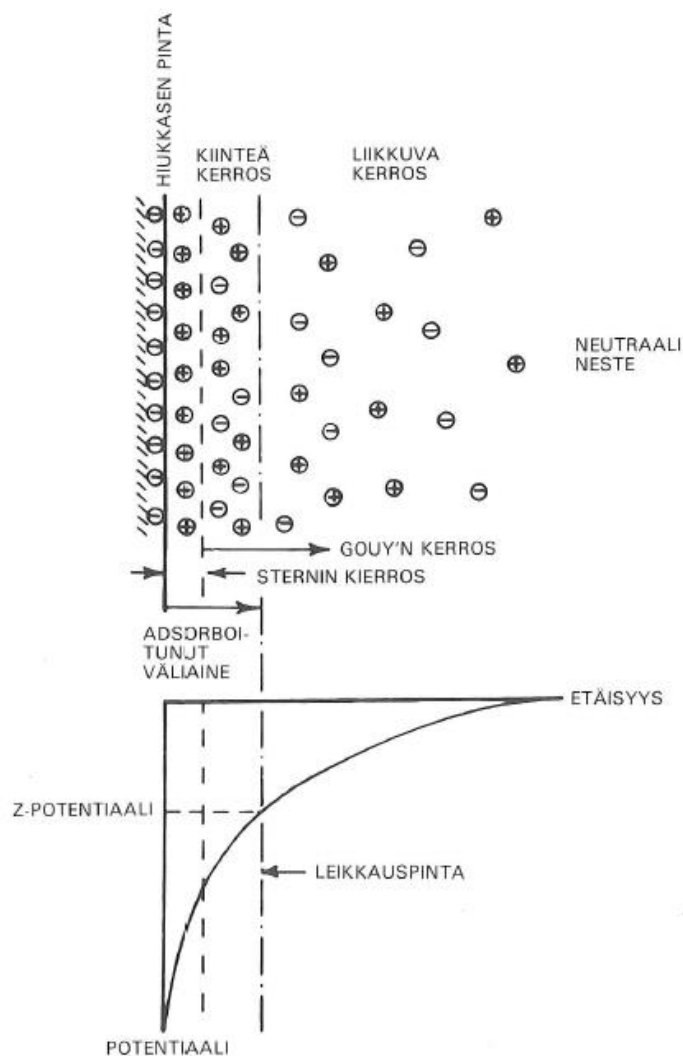
Partikkeli voi olla varaukseltaan joko neutraali, anioninen tai kationinen. Kahden samanmerkkisen partikkelin välille syntyy repulsiovoima ja kahden erimerkkisen attraktiovoima. Varaustilalla tarkoitetaan kaikkien massassa olevien partikkelien varausten summaa. Paperikemiassa käytetään yleisesti termiä *cationic demand*, jolla viitataan negatiivisten varausten kokonaismäärään. Termi siis ilmaisee, kuinka paljon kationista varausta anionisesti pintavarattuihin kuituihin ja muihin anionisiin komponentteihin on tuotava, jotta varaukset on neutraloitu. Ongelmat paperikoneen varauksenhallinnassa voivat ilmetä huonontuneena vedenpoistona, kuivalujuuden heikkona kehittymisenä, alhaisena retentiona, formaation heikkenemisenä ja funktionaalisten kemikaalien toimimisen heikkenemisenä. Värjätyillä paperilaaduilla voidaan myös havaita värinvaihtelua. [45, 59, s. 145]

Paperikoneen varaustilan tulisi olla lähellä nollaa, mieluiten hieman anioninen [13, s. 170]. Liiallinen anionisten pintavarausten määrä voi kuitenkin heikentää mikropartikkelin kykyä silloittaa [39, s. 78]. Toisaalta paperinvalmistusprosessit eivät yleensä toimi hyvin myöskään silloin, kun prosessissa on ylimäärä kationisia pintavarauksia [47, s. 113]. Esimerkiksi liimaus voi heiketä huomattavasti varaustilan mennessä kationiseksi [47, s. 112–113]. Kationinen varaustila voi johtaa kationisten kemikaalien kyllästymiseen anionisten kemikaalien pintaan [47, s. 112–113]. Tällöin pinnat hylkivät toisiaan, ja nollakuitujen, täyteaineiden ja muiden kemikaalien retentio heikkenee huomattavasti [47, s. 112]. Jotta anioninen retentiokemikaali voisi tällöin toimia, sen olisi voitettava vahvoja repulsiovoimia sitoakseen korkeasti kationisia partikkeleita yhteen [47, s. 112]. Kationisessa systeemissä mikropartikkeli ei siis toimi tehokkaasti, ja kationisuus voi jopa johtaa systeemin saostumiseen [39, s. 78].

## 6.3 Sähköinen kaksoiskerros ja zeta-potentiaali

Veteen tai muuhun pooliseen väliaineeseen dispegroituvan hiukkasen pintaan muodostuu sähköinen varaus [4, s. 257]. Varattu hiukkanen vaikuttaa sen ympärillä olevien ionien jakaumaan, ja pinnan varaukseen nähden vastakkaismerkkisten ionien konsentraatio kasvaa pinnan läheisyydessä. Muodostuu kaksoiskerros, jonka sisemmässä kerroksessa eli Sternin kerroksessa on ainoastaan pinnan varaukselle vastakkaismerkkisiä varauksia kuvan 6.4 mukaisesti [62, s. 2]. Sternin kerroksessa olevat varaukset eivät liiku [62, s. 2]. Kauempana olevassa kerroksessa eli Goy'n kerroksessa on myös pinnan kanssa samanmerkkisiä ioneja [4, s. 257]. Tässä kerroksessa, jota kutsutaan myös difuusikerrokseksi, ionit voivat liikkua [62, s. 2]. Lopulta saavutetaan ionien tasapainotila [4, s. 257].

Leikkauspinnaksi kutsutaan rajaa, jonka sisäpuolella olevat ionit seuraavat pintaa sen liikkuessa [4, s. 257]. Zeta-potentiaalilla kuvataan leikkauspinnan potentiaalia ympäröivään neutraaliin nesteeseen verrattuna [3, s. 6]. Zeta-potentiaalia voi pitää epäsuorana menetelmänä partikkelien pinnalla olevan pintavaraustiheyden määrittämiseen [47, s. 108]. Zeta-potentiaali muuttuu pH:n muuttuessa [4, s. 261]. On mahdollista, että partikkelin merkki vaihtaa merkkiä jollain pH:n arvolla [57, s. 254]. Tätä pistettä kutsutaan isoelektroseksi pisteeksi [57, s. 254]. Pintavarausten muuttumisen lisäksi ionivahvuuden, ionien lukumäärän ja lämpötilan muuttuminen vaikuttaa zeta-potentiaalin arvoon [47, s. 108–109].



**Kuva 6.4:** Sähköinen kaksoiskerros ja zeta-potentiaali. Muokattu lähteestä [4, s. 258].

Varauksen aiheuttaman potentiaalilauseke voidaan johtaa lähtien liikkeelle Boltzmannin jakaumasta:

$$n_i = n_{io} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (2)$$

jossa  $n_i$  on paikallinen ja  $n_{io}$  keskimääräinen ionikonsentraatio,  $z_i$  varaus,  $e$  elektronin varaus,  $\psi$  potentiaali,  $k$  Boltzmannin vakio ja  $T$  absoluuttinen lämpötila. Varaustiheyden  $\rho^*$  ja ionikonsentraation välillä on yhtälön 3 mukainen riippuvuus:

$$\rho^* = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_{io} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (3)$$

Varaustiheys riippuu potentiaalista Poissonin lain mukaan, joka voidaan kirjoittaa pinnalle muodossa:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho^*}{\varepsilon} \quad (4)$$

missä  $\varepsilon$  on dielektrinen vakio sähköisen kaksoiskerroksen keskellä. Kun yhtälöt 3 ja 4 yhdistetään, saadaan Poisson-Boltzmannin jakauma:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon} \sum_i z_i e n_{io} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (5)$$

Yhtälölle ei ole eksplisiittistä ratkaisua, mutta se voidaan ratkaista tietyissä tapauksissa. Kun käytetään Debye-Hückel approksimaatiota,  $z_i e \psi \ll kT$ , saadaan yhtälö:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (6)$$

missä  $\kappa$  on ns. Debye-parametri:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\varepsilon kT}{2e^2}\right)}{I}} \quad (7)$$

jossa  $I$  on ionivahvuus:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_{io}$$

Yhtälön 6 ratkaisu on

$$\psi = \psi_o \exp(-\kappa x) \quad (8)$$

jossa  $\psi_o$  on pinnan potentiaali. [50, s. 26–34]

Zeta-potentiaalille on johdettu Helmholtz-Smolouchowski -yhtälö, joka voidaan kirjoittaa muodossa:

$$\zeta = \frac{4\pi\lambda\eta E}{\varepsilon P} \quad (9)$$

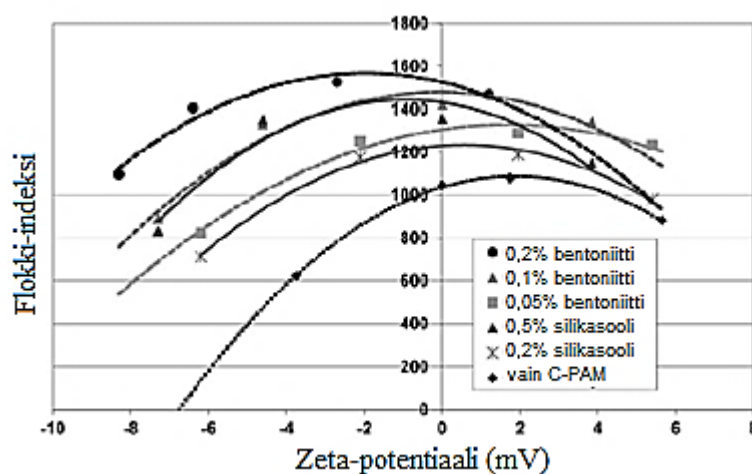
jossa  $\zeta$  on zeta-potentiaali,  $\lambda$  sähkönjohtokyky,  $\eta$  viskositeetti,  $E$  virtauspotentiaali,  $\varepsilon$  dielektrinen vakio ja  $P$  hydrodynaaminen paine. [43, s. 86]

Edeltävien yhtälöiden mukaan massan zeta-potentiaalin arvoon vaikuttaa pintavaraukset, lämpötila ja ionivahvuus. Jos lämpötilan oletetaan pysyvän vakiona, voidaan prosessissa olevien kemikaalien pintavarauksia ja ionivahvuutta pitää mitatun zeta-potentiaalin arvon määräävinä tekijöinä. Kuidun aiheuttaman negatiivisen zeta-potentiaalin säätämiseksi lähemmäs nollaa on prosessiin lisättävä kationisia kemikaaleja, jotka kumoavat negatiivisia pintavarauksia. On kuitenkin huomionarvoista, että vaikka zeta-potentiaalille mitataan tavoitearvoja, ei paperikone ole optimitilassa, jos johtokyky on korkea. [13, s. 175–176]

Paperikoneen zeta-potentiaalin seuraaminen tarjoaa mahdollisuuden kontrolloida paremmin märänpään kemiaa, esimerkiksi kemikaalien annostelua [15, s. 491]. Paperikoneen prosessin tilaa pidetään ihanteellisena, kun zeta-potentiaali on melko lähellä nollaa, mieluiten hieman negatiivinen. Jos zeta-potentiaali on liian negatiivinen, kuidut, nollakuidut ja täyteaine hylkivät toisiaan [4, s. 258]. Nollakuidun ja täyteaineen mekaaninen retentio on heikko, jolloin partikkelien välisiä repulsiovoimia on vähennettävä kemikaalein [4, s. 258]. Koska paperikoneella käytetään korkeamassaisia polymeerejä, on zeta-potentiaalille kuitenkin vaikea määrittää yksiselitteistä tavoitearvoa, joka saavutettaessa systeemi on kolloidisesti destabiili ja pystyy flokkaamaan tehokkaasti.

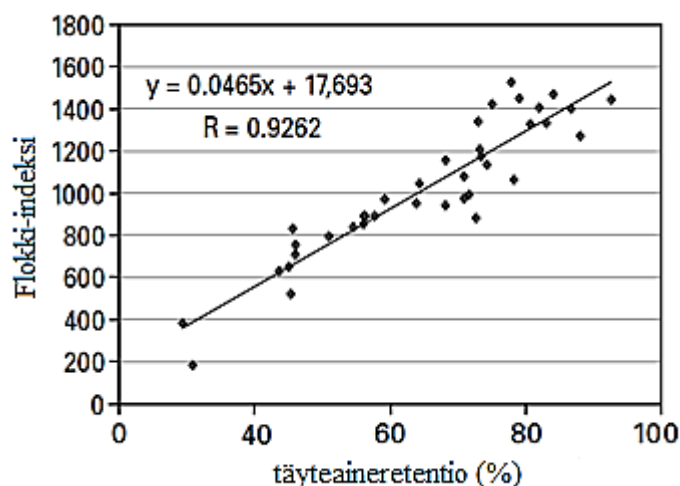
Gruberin ja Müllerin tutkimuksessa [19] havaittiin pelkän C-PAM:n, C-PAM:n ja bentoniitin sekä C-PAM:n ja silikasoolin muodostamissa retentioainesysteemeissä, että flokkaamisen maksimitaso saavutettiin, kun zeta-potentiaali oli melko lähellä nollaa. Kuvassa 6.5 on esitetty zeta-potentiaalin vaikutus eri retentiokemikaalien flokki-indeksiin. Flokki-indeksi ilmaisee konsentraatioiden avulla laskettavan flokkien intensiteetin, johon flokkien tiheys vaikuttaa voimakkaasti. Bentoniitille käytettiin kolmea ja silikasoolille kahta eri konsentraatiota. Lisäksi flokki-indeksi määritettiin pelkälle C-PAM:lle. Maksimiflokkaantuminen saavutetaan melko lähellä zeta-potentiaalin nolla-arvoa, systeemistä riippuen joko hieman positiivisella tai negatiivisella puolella. Kun mikropartikkelin määrää kasvatetaan, flokki-indeksin maksimiarvo suurenee, ja se saa-

vutetaan negatiivisemmalla zeta-potentiaalilla pienempään mikropartikkelin annosteluun verrattuna. [19]



**Kuva 6.5:** Zeta-potentiaalin vaikutus flokkaantumiseen eri retentioainesysteemeissä. Muokattu lähteestä [19, s. 21].

Tutkimuksessa havaittiin täyteaineretention korreloivan flokkautumisen kanssa. Kuvassa 6.6 on esitetty kuvaaja Gruberin ja Müllerin havaitsemasta flokki-indeksin ja täyteaineretention yhteydestä. Flokkautuminen, joka riippui zeta-potentiaalin arvosta, näytti vaikuttavan selkeästi täyteaineen retentioon. [19]



**Kuva 6.6:** Flokki-indeksin vaikutus täyteaineretentioon [19, s. 21].

Usein kationisen polymeerin kyky silloittaa on oleellisempi kuin zeta-potentiaalin arvon saaminen lähelle nollaa, jolloin varaukset on lähes kokonaan neutraloitu [27, s. 23]. Varaustilan tai zeta-potentiaalin mittauksille ei ole olemassa luotettavaa metodologia, jonka avulla voitaisiin ennustaa retentiotia [13, s. 170].



## 6.4 Kemikaalien vaikutus retentioon

Paperikoneen prosessiin lisätyt varatut kemikaalit vaikuttavat paperikoneen varaustilaan ja zeta-potentiaaliin. Lisätyillä retentiokemikaaleilla pyritään vaikuttamaan prosessin kolloidiseen stabiiliuteen. Mikäli prosessissa on liikkeellä huomattavia määriä sähkönjohtokykyä nostavia häiriöaineita, niiden neutralointi alumiiniyhdisteellä tai pienimassaisella, korkeasti varatulla kationisella kemikaalilla voi olla tarpeellista.

### 6.4.1 Retentiokemikaalit

Vesiliukoisen polymeerin, PK1:llä kationisen polyakryyliamidin, avulla vaikutetaan prosessin stabiiliuteen [1, s. 48]. Polymeeri destabiloi eli flokkaa nollakuituja ja täyteaineita kappaleessa 4 esitetyin tavoin, jolloin niille määritetyt retentiot paranevat [1, s. 48]. Silloittamalla tapahtuvan flokkaamisen lisäksi C-PAM vaikuttaa massan ionivahvuuteen ja sen takia systeemin koaguloitumiseen kuten yksinkertaiset kationit (ks. kpl 6.4.4) [1, s. 48]. Kationinen polymeeri aikaansaa negatiivisesti varattujen partikkelien välisien repulsiovoimien neutraloitumisen, jolloin attraktiovoimat vahvistuvat prosessissa [4, s. 260].

### 6.4.2 Anioniset komponentit

Kuiduilla ja kaoliinilla on anioninen pintavaraus eli negatiivinen zeta-potentiaali [13, s. 172]. Sellumateriaalin negatiivinen varaus johtuu pääosin siinä olevista karboksyylihapporyhmistä [4, s. 261]. Hydroksyyliiryhmät vaihtavat protoneita veden kanssa, ja karboksyylihapporyhmät ionisoituvat yhtälön 10 mukaisesti [4, s. 261].



Kuidun pintavarauksella on suuri merkitys kuidun vuorovaikutukseen muiden sulppuun lisättävien kemikaalien kanssa, sillä kationisten lisäaineiden retentio riippuu kuidun pinnalla tai pinnan lähellä olevien negatiivisesti varattujen ryhmien lukumäärästä [38, s. 220]. Kuitujen pintavaraukset määräävät kuitu-kuitusidosten vahvuuden ja paperin lujuusominaisuudet [38, s. 220]. Kuidun varaus vaikuttaa formaatioon ja hienoaineretentioon rainan tiivistymisessä, joten vaikutukset yltävät paperin fyysisiin ominaisuuksiin saakka [15, s. 491]. Nollakuidulla on huomattavasti suurempi ominaispinta-ala kuin kuidulla [1, s. 44]. Tällöin pintavaraustiheyden ollessa vakio nollakuidut ovat merkittävästi anionisempia kuin kuitu [1, s. 44].

### 6.4.3 Tärkkelys

Kationisen tärkkelyksen lisääminen tuo paperikoneen varaustilaa ja zeta-potentiaalia kationisemmaksi. Kuidut voivat adsorboida kationista tärkkelystä, kunnes kuidun pinta on kokonaan peittynyt, tai kunnes kuidun pintavaraus on täysin kompensoitu [59, s. 179]. Tärkkelyksen adsorptio on sähköstaattinen vuorovaikutus, joten se riippuu lämpötilasta, pH:sta, ionivahvuudesta ja varaustiheydestä [20, s. 49]. Paperikoneen korkeampi ajonopeus vaatii enemmän tärkkelystä, jotta lujuusominaisuudet säilyvät. Suuri tärkkelysmäärä voi kuitenkin aiheuttaa ongelmia vedenpoiston ja kuivatuksen kanssa. Anioninen kaoliini adsorboi kationista tärkkelystä, joten tärkkelys parantaa kaoliinin retentiota [1, s. 87].

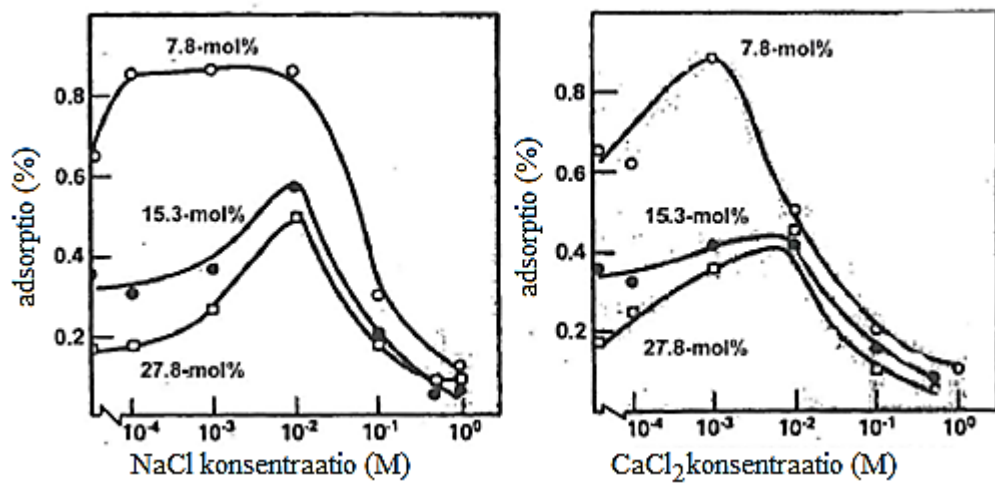
Usein kationinen tärkkelys toimii parhaiten, kun sen substituoitio kationisten ryhmien kanssa on suhteellisen matala. Varaustiheydeltään korkeampia tärkkelyksiä tai tärkkelyksen sijaan synteettisen kuivalujaliiman käyttöä suositellaan, jos massan tärkkelyspitoisuus halutaan korkeaksi tai massa sisältää huomattavasti anionisia häiriöaineita, jolloin johtokyky on korkea. Jos paperikoneella ylitetään 2 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyky, voi olla järkevämpää käyttää suhteellisen korkean varaustiheyden omaavaa kationista tärkkelystä tai synteettistä kuivalujaliimaa. Tärkkelyksen tasomaisen konfiguraation on todettu johtavan parempaan adsorptioon kolmiulotteiseen konfiguraatioon verrattuna. [25, s. 293]

### 6.4.4 Häiriöaineet ja suolat

Anioninen häiriöaine häiritsee prosessin tasapainoa johtokyvyn nostamisen lisäksi myös reagoimalla kationisten komponenttien kanssa. Anioninen häiriöaine tulisi neutraloida ennen kationisten tärkkelyksen ja hartsiliiman lisäämistä, koska muuten häiriöaine ja anioniset kuidut kilpailevat kationisista komponenteista [47, s. 108]. Anioninen häiriöaine vaikuttaa myös kaoliinin retentioon, mistä johtuen häiriöaineen hallintaan on kannattavaa kiinnittää huomiota paperilaaduilla, joilla pyritään korkeaan täyteainepitoisuuteen [51, s. 21]. Molekyylimassaltaan pieni, korkeasti varattu kationinen kemikaali on toimiva fiksatiivina [47, s. 108].

Prosessiin päässeet suolat vaikuttavat systeemin koaguloitumiseen. Suolat vähentävät kahden samanmerkkisesti varatun partikkelin välistä repulsiovoimaa, jolloin systeemi voi koaguloitua. Toisaalta suolan lisäys vähentää erimerkkisesti varattujen partikkelien välistä attraktiovoimaa. Systeemissä olevien suolojen konsentraatio ja valenssielektro-nien lukumäärä määräävät niiden kyvyn koaguloida. Paperikoneen ionivahvuus vaikuttaa useisiin massan ja paperin ominaisuuksiin, esimerkiksi kuidun turpoamiseen, jauhatukseen, vedenpoistoon, formaatioon, liiman retentoitumiseen ja paperin lujuuteen. [1, s. 44–46].

Kun ionivahvuus on pieni ja kuidut suolamuodossa, polyelektrolyytit voivat adsorboitua kuidun pintaan stoikiometrian mukaisesti. Tällaisia olosuhteita ei kuitenkaan saavuteta paperikoneella, koska prosessivesissä on suhteellisen korkeita ionivahvuuksia. Kationisten polyelektrolyyttien adsorptio kuituun riippuu läsnä olevista elektrolyyteistä. Kuvassa 6.7 on esitetty C-PAM:n adsorption muuttuminen suolojen konsentraation muuttuessa. Kuvasta havaitaan, että C-PAM:n adsorptio kuituun ensin paranee sekä  $\text{NaCl}$ :n että  $\text{CaCl}_2$ :n konsentraation kasvaessa, kunnes kriittisen rajan jälkeen adsorptio alkaa pienentyä. Adsorption muutokset johtuvat pääosin polymeerin kiertymisestä. [1, s. 45]



**Kuva 6.7:** Elektrolyytin konsentraation vaikutus C-PAM:n adsorptioon erivahvuisilla  $\text{NaCl}$  ja  $\text{CaCl}_2$ -liuksilla. Elektrolyytin konsentraation kasvaessa adsorptio ensin paranee, mutta alkoi määrän lisääntyessä heiketä. Muokattu lähteestä [1, s. 45].

## 6.5 DLVO-teoria

Klassisen DLVO-teorian avulla voidaan kuvata kolloidisen systeemin vuorovaikutuksia [1, s. 46–47]. DLVO-teorian mukaan samalla tavoin dispergoitujen partikkelien välillä on kahdentyypisiä vuorovaikutuksia; attraktiivisia van der Waals -voimia ja repulsiivisia sähköstaattisia voimia [1, s. 47]. Jos repulsiivoimat dominoivat, suspensio on stabiili, jolloin hiukkaset eivät koaguloidu [1, s. 47]. Repulsiivoimien ollessa tarpeeksi pieniä, van der Waals -voimat aiheuttavat yhteenliittymiä ja koaguloitumista, jolloin suspensio ei ole stabiili [4, s. 259].

Kokonaispotentiaalienergia  $V_t$  voidaan laskea attraktio- ja repulsiivoimien summana [7]:

$$V_t = V_a + V_r \quad (11)$$

Van der Waals -vuorovaikutuksen suuruus kahden partikkelin välillä voidaan määrittää niin sanotulla Hamakerin summametodilla [1, s. 47]. Tällöin yhden partikkelin kaikkien atomien energia lasketaan yhteen toisen partikkelin atomien energioiden kanssa [1, s. 47]. Suurempi Hamaker-vakio tarkoittaa suurempaa partikkelienvälistä attraktiovoimaa [50, s. 32]. Attraktiovoima voidaan laskea yhtälön 12 mukaisesti:

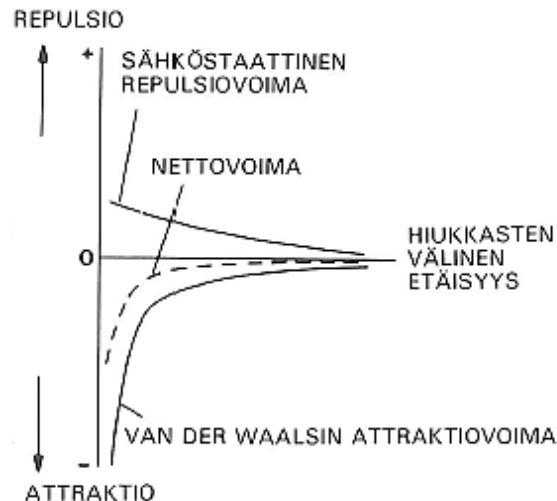
$$V_a = -\frac{H}{12\pi d^2} \quad (12)$$

jossa  $H$  on Hamaker-vakio ja  $d$  partikkelien välinen etäisyys.

Van der Waalsin voimat riippuvat kolloidien ominaisuuksista, mutta ovat riippumattomia veden elektrolyyttisisällöstä [1, s. 47]. Partikkelit vuorovaikuttavat myös vesimolekyylien kanssa, jolloin partikkelienvälisten van der Waals -vuorovaikutusten määrä pienenee [1, s. 47]. Repulsiovoima on määritetty seuraavasti:

$$V_r = 2\pi\epsilon\psi_o^2 \exp(-sd) \quad (13)$$

jossa  $\psi_o$  on pinnan potentiaali,  $\epsilon$  permittiivisyys,  $s$  ionikoostumuksen funktio ja  $d$  etäisyys [55, s. 267]. Kuvassa 6.8 on esitetty kahden partikkelin välillä vaikuttavat repulsio- ja attraktiovoimat sekä nettovoima hiukkasten välisen etäisyyden funktiona.



**Kuva 6.8:** DLVO-teorian mukaiset repulsio-, attraktio- ja nettovoimat hiukkasten välisen etäisyyden funktiona esitettynä [4, s. 258]

Van der Waalsin ja sähköstaattisella vuorovaikutuksilla on suuri merkitys paperikoneen prosessiin. Vuorovaikutukset vaikuttavat mm. kolloidiseen stabiilisuuteen, kemikaalien adsorptioon ja saostumien muodostumiseen. Paperikoneiden materiaalivalinnoilla pyri-

tään vaikuttamaan näiden vuorovaikutusten suuruuksiin. Kemikaaleille keskeisiä parametreja ovat esimerkiksi pintavaraus ja Hamaker-vakio. Sähköstaattisiin vuorovaikutuksiin vaikuttaa monet prosessiparametrit, esimerkiksi suolapitoisuus, ionien valenssi-elektronien lukumäärä ja pH. [1, s. 47–48].

## 6.6 pH

Paperikonetta hallitessa on kiinnitettävä huomiota myös pH:n arvoon. pH:n muuttuminen muuttaa varattujen partikkelien pintavarausta, ja kuidussa olevien karboksyylihap-poryhmien protoninsiirtoreaktioiden tasapainoasema siirtyy. Paperinvalmistusprosessit voivat olla tuotettavasta paperista riippuen joko alkalisia ( $\text{pH} > 7$ ), neutraaleja tai happamia. pH:n vaihtelut yleensä huonontavat formaatiota, mistä johtuen pH pyritään tavallisesti pitämään paperikoneella vakiona [24, s. 71].

Kuitumateriaalin anioninen varaus johtuu siinä olevista karboksyylihapporyhmistä, joilla tapahtuu protoninsiirtoreaktio yhtälön 10 mukaisesti. Kaikki karboksyyli-ryhmät ovat heikkoja happoja, ja konsentraatioiden välillä vallitsee yhtälön 14 riippuvuus [24, s. 76]:

$$\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (14)$$

jossa  $[\text{RCOO}^-]$  on karboksylaatti-ionin konsentraatio,  $[\text{RCOOH}]$  karboksyylihapon konsentraatio,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  oksoniumionin konsentraatio ja  $K_a$  happovakio. pH määritetään oksoniumionin konsentraatiosta:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (15)$$

Lisäksi happovakiosta voidaan määrittää  $\text{p}K_a$ -arvo:

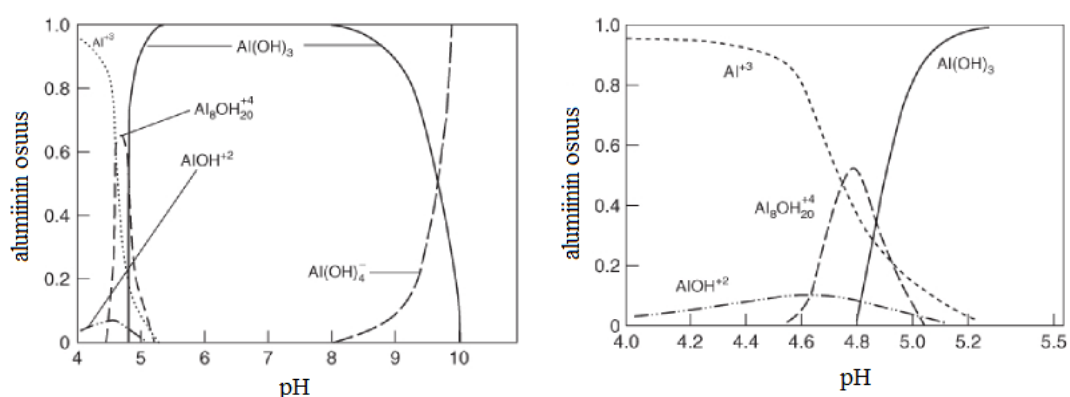
$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a \quad (16)$$

Kuidun elektrostaattinen luonne johtuu suurilta osin kuidun soluseinässä olevasta hemiselluloosasta [38, s. 220]. Hemiselluloosa, ligniini ja uuttoaaineet sisältävät merkittävän suuria määriä karboksyylihapporyhmiä [24, s. 72]. Hemiselluloosan karboksyylihapporyhmillä  $\text{p}K_a$ -arvo on tyypillisesti noin 3,6. Ligniinillä ja uuttoaaineilla  $\text{p}K_a$ -arvo on noin 5,7. Näitä vastaavien pH-arvojen lähellä ja yläpuolella nämä kuidun komponentit siis nostavat negatiivista pintavarausta [24, s. 73].

Kun hemiselluloosat ja uuttoaaineet dissosioituvat kuitujen pinnasta ja muista materiaaleista vesiliuokseen, negatiivinen ionivaraus kasvaa [24, s. 72]. Kuidulla on siis sitä negatiivisempi zeta-potentiaali, mitä suurempi pH:n arvo on [15, s. 495]. Näin ollen kuitu

voi adsorboida korkeammassa pH:ssa enemmän kationisia ryhmiä [15, s. 495]. Kvaternäärinen tärkkelys pysyy kationisena pH-alueella 4–9, koska se ei reagoi protonien kanssa [9, s. 441]. pH:n noustessa kuitujen anioninen varaus kasvaa, jolloin kationinen tärkkelys sitoutuu tiukemmin kuituihin [1, s. 87]. Tästä johtuen tärkkelyksen retentio paranee pH:n noustessa [1, s. 87].

Alumiinin ionimuoto vaihtelee pH:n mukaan. Tästä syystä sopivalla pH-alueella pysyminen on hyvin oleellista paperinvalmistusprosesseissa, joissa käytetään alunaa. Kuvassa 6.9 on havainnollistettu alumiinin esiintymistä eri pH:ssa. Alumiini esiintyy vapaana  $Al^{3+}$  -ionina vain matalassa pH:ssa. Alumiini muodostaa OH-ryhmien kanssa ioneja, joiden esiintyminen vaihtelee pH:n mukaan. pH:sta 4,8 alkaen alkaa esiintyä kiinteää  $Al(OH)_3$ , jonka osuus kasvaa pH:n noustessa. Noin pH:n 5,2 asti alumiinia esiintyy  $Al^{3+}$  -ionina, ja alueella 4,6–5,0  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$  -ionina, joka on  $Al^{3+}$  -ionia kationisempi ja toimii täten vielä tehokkaammin hartsiliimauksessa [59, s. 75]. Alumiinin kannalta paras pH paperinvalmistukseen olisi siis noin 4,8, koska silloin neliarvoisen  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$  -ionin määrä on suurimmillaan, mutta saostunutta  $Al(OH)_3$  -ionia ei vielä juuri ole.



**Kuva 6.9:** Alumiinin esiintyminen eri pH:ssa. Vasemmanpuoleisessa kuvassa on esitetty alumiinin ionimuodon muuttuminen laajalla pH-alueella, oikeanpuoleisessa kuvassa tarkemmin happamalle paperinvalmistukselle tyypillisessä olosuhteessa. Muokattu lähteestä [23, s. 292–293].

## 6.7 Massan käsittely

Massan valkaisu ja jauhatustaste vaikuttavat sen käyttäytymiseen paperikoneella. Esi-merkiksi kemikaaliannosteluissa huomioidaan paperin erilaisten laatutavoitteiden lisäksi ruskean ja valkoisen massan sekä eri tavoin jauhettujen massojen toisistaan poikkeavat ominaisuudet. Valkaistulla massalla on alhaisempi happopitoisuus kuin valkaisemattomalla massalla [49, s. 91]. Valkaisukemikaalit reagoivat jäljelle jääneen ligniinin kanssa [8, s. 121]. Tämän takia valkaisemattomalla massalla on negatiivisempi zeta-potentiaali kuin valkaistulla [8, s. 123]. Tästä syystä ruskeisiin massoihin on lisättävä enemmän kationisia kemikaaleja, mikäli varaustila halutaan lähelle nollaa. Toisin ilmaistuna val-

kaistuilla massoilla varaustila menee helpommin kationiseksi positiivisesti varattuja kemikaaleja lisättäessä. Myös jauhatusmäärä vaikuttaa massan ominaisuuksiin. Korkeampi jauhatusaste nostaa massan anionisuutta [8, s. 123–124]. Voimakkaammin jauhetulla massalla on myös havaittu olevan negatiivisempi zeta-potentiaali vähemmän jauhettuihin verrattuna [8, s. 123–124].

## 6.8 Yhteenveto

Yhteenvetona voidaan todeta, että hyvä retentio voidaan saavuttaa, kun seuraavat ehdot täyttyvät:

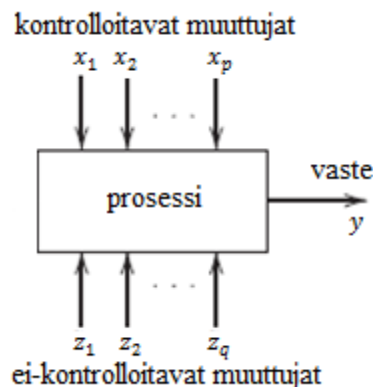
- Zeta-potentiaalin sopiva arvo, yleensä melko lähellä nollaa hieman anionisella puolella. Yksiselitteistä tavoitearvoa on vaikea määrittää, koska paperikoneilla on lähes aina läsnä korkeamassaisia varattuja kemikaaleja.
- Varaustila lähellä nollaa
- Pieni johtokyky
- Suurin osa häiriöaineesta neutraloidaan kontrolloidusti, jolloin häiriöaine ei reagoi kationisten komponenttien kanssa heikentäen niiden retentiota
- Sopiva pH, jolloin kuidut ovat tarpeeksi anionisia, mutta toisaalta aluna ei saostu. pH:n tulisi pysyä mahdollisimman vakaana, koska sen muuttuminen heikentää paperin laatua.
- Retentioainesysteemin polymeerin ja silikan sopiva annostelu. Liian alhaiset retentiokemikaalien määrät heikentävät mm. retentiota ja vedenpoistoa. Liian suuri annostelu lisää paperin valmistuskustannuksia, polymeerin ylimäärä voi heikentää formaatiota.

Edellä mainittujen tekijöiden lisäksi esimerkiksi lämpötila ja massaan kohdistuvien leikkausvoimien suuruus vaikuttavat retentioon.

## 7. KOESUUNNITTELU

Kokeellisessa osuudessa käytetään hyödyksi Minitab-ohjelman koesuunnittelutyökalua (engl. Design of Experiments, DOE). Koesuunnittelun avulla voidaan selvittää muuttujien vaikutusta toisiinsa ja valittuun vasteeseen, ja sen avulla voidaan myös huomattavasti pienentää tarvittavien mittausten lukumäärää.

Kuvassa 7.1 on esitetty periaatekuva DOE:sta. Muuttujia, jotka vaikuttavat vasteeseen  $y$  voi olla suuri määrä. Näistä valitaan tärkeimmiksi arvioidut tai muusta syystä tutkittavaksi halutut Design of Experimentiin muuttujiksi (factor). Muuttujilla tarkoitetaan niitä prosessiin vaikuttavia tekijöitä, joiden vaikutusta halutaan tutkia. Muuttujat voidaan jakaa kontrolloitaviin (controllable)  $x_1, x_2, \dots$  ja ei-kontrolloitaviin (uncontrollable)  $z_1, z_2, \dots$  [44]



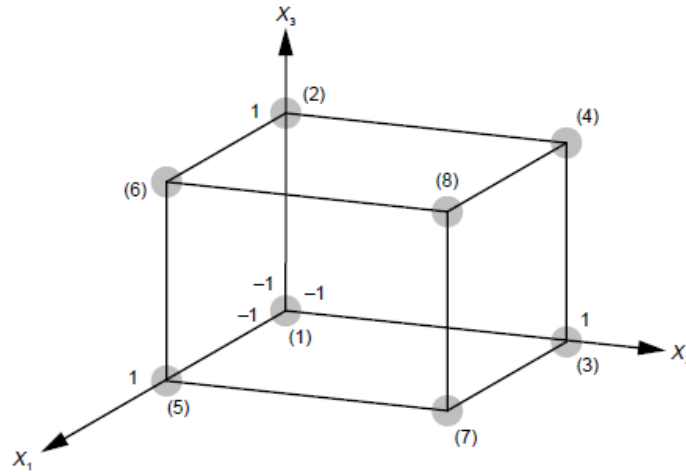
**Kuva 7.1:** Periaatekuva DOE:sta. Muokattu lähteestä [44, s. 3]

Koesuunnittelu on kehitetty käytettäväksi tilanteissa, joissa useammat muuttujat vaikuttavat vasteeseen, ja joissa muuttujat voivat vaikuttaa toisiinsa [41, s. 93]. Metodeihin, jossa muutetaan yhtä tekijää kerralla (one variable at a time, OVAT) verrattuna DOE:lla saavutetaan tehokkaampi resurssien käyttö [41, s. 83]. Lisäksi DOE:n avulla voidaan erottaa tekijöiden välisiä vuorovaikutuksia, toisin kuin yhtä tekijää kerralla muuttamalla [41, s. 83]. Koesuunnittelua käytetään tyypillisesti uuden valmistusprosessin suunnittelussa sekä prosesseja kehitettäessä [44, s. 8].

Kun muuttujat on valittu, niille päätetään vaihteluvälit. DOE voidaan suorittaa tasolla kaksi tai kolme. Tasolla tarkoitetaan arvojen lukumäärää, joilla mittaukset suoritetaan. Jos taso on 2, mittaukset tehdään muuttujien minimi- ja maksimiarvoilla. Jos tasoja on kolme, mittaukset tehdään lisäksi arvoilla minimien ja maksimien väliltä. Jos DOE:n

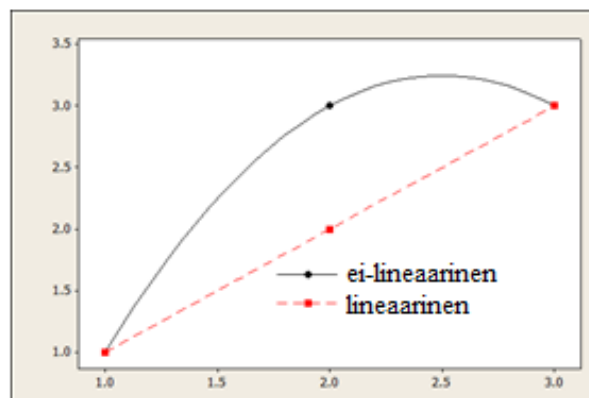


tasoksi valitaan 2 ja muuttujia on kolme,  $x_1$ ,  $x_2$  ja  $x_3$ , kutsutaan tätä suunnitelmaa  $2^3$  -suunnitelmaksi [41, s. 347]. Tällöin mahdollisia yhdistelmiä on  $2 \times 2 \times 2 = 8$  [41, s. 347]. Jos muuttujia on  $k$  kappaletta, suunnitelma on vastaavasti  $2^k$  -suunnitelma. Kuvassa 7.2 on esitetty graafisesti  $2^3$  -suunnitelma.



**Kuva 7.2:**  $2^3$  -koesuunnitelman graafinen esitys [41, s. 365]

$2^k$  -suunnitelmaan voidaan lisäksi lisätä keskipiste [41, s. 367]. Keskipiste tarkoittaa mittapistettä, jossa kaikkien muuttujien arvot on asetettu niiden keskiarvoon [42]. Keskipisteen avulla voidaan päätellä, onko oletus muuttujien lineaarisesta käyttäytymisestä pätevä [42]. Mikäli keskipisteestä mitattu vaste ei sovi lineaariseen malliin, sen avulla mallinnetaan sopivampi käyrä muuttujan vaikutuksesta vasteeseen [42]. Kuvassa 7.3 on esitetty, miten keskipisteen avulla saadaan tarkennettua muuttujan vaikutusta vasteeseen. Mustalla piirretyn muuttujan tapauksessa keskipiste parantaa huomattavasti mallin tarkkuutta, sillä muuttuja ei vaikuta vasteeseen lineaarisesti.



**Kuva 7.3:** Keskipisteen avulla voidaan tarkentaa mallia muuttujan vaikutuksesta vasteeseen. Muokattu lähteestä [42].

DOE:ssa käytetään yleensä merkintää -1 muuttujan minimiarvolle, 1 maksimiarvolle ja 0 keskiarvolle. Koesuunnitelma esitetään tavallisesti matriisina. Taulukossa on esitetty  $2^3$ -suunnitelma, johon on lisätty keskipiste.

**Taulukko 7.1:** Matriisi  $2^3$ -suunnitelmasta, jossa on mitattu lisäksi keskipiste

Mittaus	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0

Taulukon esimerkissä saadaan siis mallinnettua yhdeksällä mittauksella kolmen muuttujan vaikutusta vasteeseen. Esimerkiksi viidellä muuttujalla mittauksia olisi vastaavasti  $2^5 + 1 = 33$ .

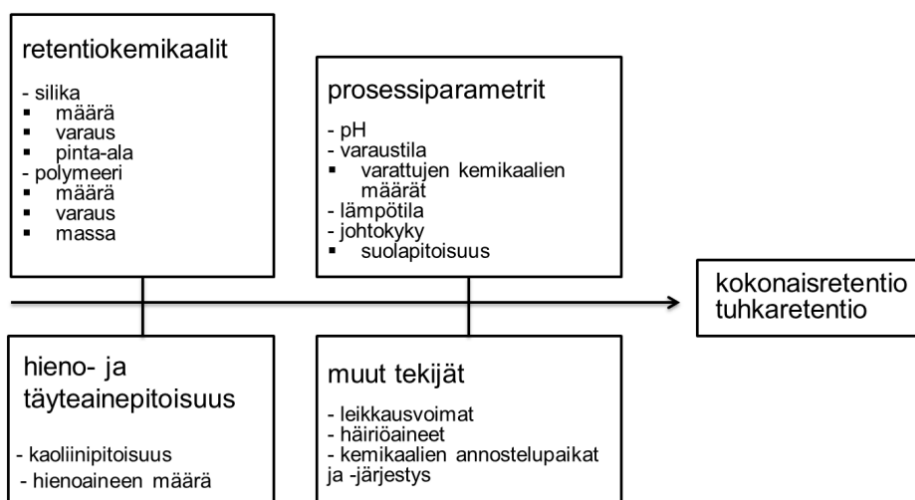
## 8. LABORATORIO-OSUUS

Markkinoille tuodaan jatkuvasti uusia kemikaaleja, joista jokin voi toimia paperikoneella paremmin kuin käytössä oleva kemikaali. Diplomityön laboratoriomittauksissa pyritään selvittämään, miten yksi testattava polymeeri ja yksi silika käyttäytyy paperitehtaan massoilla tehtävissä mittauksissa suhteessa PK1:llä käytössä oleviin kemikaaleihin. Mikäli uudet kemikaalit toimivat laboratoriossa tehokkaammin käytössä oleviin verrattuna, voidaan suorittaa koeajo uusilla kemikaaleilla myös paperikoneella tuotantomittakavassa.

Kemikaalien keskinäisen vertailun lisäksi mittauksissa pyritään selvittämään, miten retentioainesysteemillä voidaan vaikuttaa valittuihin vasteisiin kemikaalien määriä muuttamalla. Mittaukset suunniteltiin ja analysoitiin DOE:n avulla, jonka ansiosta laboratoriomittauksista voidaan saada informaatiota myös kemikaalien vaikutuksista toisiinsa. Koesuunnittelun käyttöön motivoi myös sen avulla saavutettavissa oleva tehokas resurssien käyttö, jolloin suoritetuista mittauksista saadaan mahdollisimman paljon tietoa.

### 8.1 Suunnitelma

Mittausten suunnittelu aloitettiin määrittelemällä vaste, jonka muuttumista laboratoriomittauksissa halutaan tutkia. Vasteiksi valittiin kokonais- ja tuhketentiot. Tuhketenttiolla tarkoitetaan kaoliinin retentoitumista. Kun vaste on päätetty, on selvittettävä mahdollisimman perusteellisesti ne muuttujat, jotka vaikuttavat tai voivat vaikuttaa siihen. Kun näistä on valittu ne muuttujat, joiden vaihteluiden vaikutusta halutaan tutkia, määritetään näille muuttujille vaihteluvälit. Muille vasteeseen mahdollisesti vaikuttaville muuttujille päätetään vakiotasot, joissa arvojen tulisi pysyä luotettavien tulosten saamiseksi. Kuvassa 8.1 on esitetty analyysi kokonais- ja tuhketenttioon vaikuttavista muuttujista.



**Kuva 8.1:** Kokonais- ja tuhkaretentioon vaikuttavia muuttujia.

Useiden muuttujien voidaan arvioida vaikuttavan sekä kokonais- että tuhkaretentioihin paperikoneella. Laboratoriomittauksissa näistä muuttujista voidaan mallintaa useimpia. Laboratoriomittausten muuttujiksi valittiin silikan määrä (g/tonni), polymeerin määrä (g/tonni) sekä kationisuus, jota säädetään alunan avulla (g/tonni). Alunalisäys vaikuttaa systeemiin muuttamalla varaustilaa, ionivahvuutta ja zeta-potentiaalia. Valituille muuttujille määritettiin vaihteluvälit, jotka on esitetty taulukossa 8.1. Lisäykset tehtiin koko mittausten ajan järjestyksessä aluna-polymeeri-silika, koska kemikaalit lisätään tässä järjestyksessä myös paperikoneella.

**Taulukko 8.1:** Laboratoriomittausten kemikaalien vaihteluvälit

Kemikaali	Minimi (g/t)	Maksimi (g/t)
Aluna	2000	6000
Polymeeri	50	250
Silika	100	500

Kokonais- ja tuhkaretentioita määritettäessä voitaisiin nähdä muutoksia pH:ta tai lämpötilaa muutettaessa, joten niiden vaikutusten selvittäminen voisi olla hyödyllistä. Leikkausvoimien vaikutusta olisi voinut yrittää tutkia muuttamalla mittausjärjestelyn sekoituksen voimakkuutta. Nämä parametrit päätettiin kuitenkin pitää koko laboratoriomittausten ajan vakioina. pH:lle määritettiin vakiotaso 5,0, joka on tavanomainen pH-arvo paperikoneella. Paperikoneella käytetään rikkihappoa pH:n säätämiseen, mistä johtuen laboratoriossa massan pH:ta lasketaan 10 % ja 1 % rikkihappoliuoksilla. Johtokyvyn vaikutusta päätettiin tutkia mittauksissa erillisellä mittaussarjalla. Jotta kemikaalien retentiotehokkuutta voidaan verrata keskenään, kaikki laboratoriotestit tehdään paperikoneelta samaan aikaan otetusta massasta, jolloin kaikkien mittapisteiden massat sisältävät saman verran havupuusta, koivusta ja hylystä saatua massaa, on jauhettu samalla tavalla

ja on muutenkin tasalaatuista. Jokaisen mittapisteen kaoliinipitoisuus pyritään myös pitämään samana.

Laboratoriomittaukset suoritetaan PK1:llä käytössä olevalla polymeerillä Polymeeri 1 ja silikalla Silika 1. Laboratoriossa testataan uutta polymeeriä Polymeeri 2, jolla on PK1:llä käytössä olevaan polymeeriin verrattuna sama varaustiheys, mutta pienempi molekyylimassa. Testattava silika on Silika 2, jolla on PK1:n silikaan verrattuna selkeästi suurempi ominaispinta-ala. Taulukossa 8.2 on esitetty laboratoriomittausten koesarjat. Mittausten koesarjassa 1 määritetään nykyisten retentiokemikaalien kokonais- ja tuhkaretentiot 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyvyssä. Johtokyvyn vaikutuksen tutkimiseksi näillä kemikaaleilla tehdään myös mittaukset korkeammassa 1200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyvyssä koesarjassa 2. Massan johtokykyä kasvatetaan laboratoriossa natriumkloridia lisäämällä. Jotta voidaan tarkastella paremmin testattavien kemikaalien erillisiä vaikutuksia retentioon, vaihdetaan ensin koesarjaan 3 ainoastaan silika Silika 2:ksi polymeerin ollessa vielä Polymeeri 1. Lopuksi, koesarjassa 4 sekä polymeeri että silika on vaihdettu testattaviin kemikaaleihin. Koesarjat 3 ja 4 mitataan 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyvyssä, jolloin koesarjaa 1 voidaan käyttää referenssinä.

**Taulukko 8.2:** Laboratoriossa mitattavat koesarjat

Koesarja	Polymeeri	Silika	Johtokyky ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
1	Polymeeri 1	Silika 1	600
2	Polymeeri 1	Silika 1	1200
3	Polymeeri 1	Silika 2	600
4	Polymeeri 2	Silika 2	600

Kun kemikaaleille määritetyt minimi- ja maksimi-arvot syötetään DOE:n, saadaan taulukon 8.3 mukainen koesuunnitelma. Taulukon mukaiset mittaukset suoritetaan jokaiselle koesarjalle. Muut pisteet toistetaan kolmesti, mutta keskipisteen eli mittapisteen 9:n toistomäärä kasvatetaan viiteen.

*Taulukko 8.3: DOE:n avulla tehty mittaussuunnitelma*

Mittapiste	Aluna (g/t)	Polymeeri (g/t)	Silika (g/t)	Toistot
1	2000	50	100	3
2	2000	50	500	3
3	2000	250	100	3
4	2000	250	500	3
5	6000	50	100	3
6	6000	50	500	3
7	6000	250	100	3
8	6000	250	500	3
9	4000	150	300	5

## 8.2 Mittausten kuvaus

Laboratoriokokeita varten paperikoneelta otettiin noin 3,2 % sakeuden massaa. Massa otettiin paperikoneelta LC-jauhatuksen jälkeen, jolloin se oli valmiiksi jauhettua mittauksia varten. Siihen lisättiin kaoliinia niin, että saavutettiin 20 % kaoliinipitoisuus. Massa laimennettiin 0,5 % sakeuteen. Laboratoriossa mitattiin kokonais- ja tuhkaretentioita DDJ-laitteen (Dynamic Drainage Jar) avulla. DDJ:ssa on sekoittaja, jossa käytettiin mittausten ajan 1000 RPM vakionopeutta. Astian pohjassa käytettiin 40 meshin viiraa. Astian pohjassa oleva venttiili voidaan avata, ja kun valutetun suodoksen koostumus analysoidaan, voidaan määrittää kokonais- ja tuhkaretentiot. Kuvassa 8.2 on kuva DDJ-laitteesta.



**Kuva 8.2:** DDJ-laitteisto [59, s. 46]. Astiaan lisätään ensin massa, muut kemikaalit voidaan lisätä halutussa järjestyksessä pipetillä. Mittausten ajan käytetään sekoitusta valituilla kierroksilla. Astian pohjassa on venttiili, joka avaamalla saadaan valutettua haluttu määrä suodosta analyysiä varten.

Paperikoneella lujuuden kehittämiseksi lisätään kationista tärkkelystä ja liimauksen saamiseksi hartsiliimaa ja AKD:ta. Hartsiliimalla on kationinen, AKD:lla anioninen varaus. Koska laboratoriomittausten tavoitteena oli tutkia eri kemikaalien sekä johtokyvyn vaikutusta retentioon, ei tärkkelystä ja liimoja lisätty massaan laboratoriossa. Tämä johtaa kuitenkin siihen, että mittauksissa käytetty massa oli todennäköisesti anionisempaa kuin paperikoneen prosessissa. Tärkkelyksellä on merkittävä vaikutus paperikoneen kemiaan, joten varsinkin sen puuttuminen aiheuttaa todennäköisesti selvän eron laboratoriomittausten ja paperikoneen todellisen tilanteen välille. Laboratoriomittauksissa ei käytetty tehtaalta otettua vettä vaan tavallista hanavettä, mikä aiheuttaa myös eron laboratoriomittausten ja paperikoneen tilanteen välille.

DDJ-laitteeseen annosteltiin noin 600 ml massaa. Massan lisäyksestä 10 sekunnin jälkeen lisättiin aluna, 20 sekunnin jälkeen polymeeri ja 30 sekunnin jälkeen silika. Kun massan annostelusta oli kulunut 40 sekuntia, DDJ-laitteen pohjassa oleva venttiili avattiin, ja sieltä valutettiin noin 200 ml suodosta. Suodoksesta suodatettiin vesi pois, jolloin saatiin määritettyä retentoituneen kuiva-aineen massa. Tästä voitiin laskea kokonaisretentio. Kun kuiva-aine poltetaan 530 °C lämpötilassa, suodatinpaperi ja massan komponentit kaoliinia lukuun ottamatta palavat. Jäljelle jääneen kaoliinin määrä punnitsemalla voidaan määrittää tuhkaretentio.

### 8.3 Tulokset

Laboratoriomittaukset suoritettiin edellä esitetyn suunnitelman mukaisesti. Mittauksista saatiin luotettavilta vaikuttavat tulokset jokaisesta mittauspisteestä ainoastaan kahdesti, paitsi DOE:n keskipisteestä neljästi tai viidesti. Viimeisenä mittauspäivänä saadut tulokset eroavat hyvin merkittävästi aiemmista tuloksista, joten ne päätettiin jättää analyysin ulkopuolelle. Massa pyrittiin valmistamaan samoin kuin aiempina päivinä, mutta virhe on mahdollinen. Massassa oli myös saattanut tapahtua jokin havaitut erot selittävä muutos. Kaksi toistokertaa mittauksille on vähän, josta johtuen tulosten luotettavuuteen on suhtauduttava kriittisesti. Mittasarjoista 1–3 ehdittiin kuitenkin jo mittausten aiempina päivinä toistaa 4 mittapistettä, joissa kokonaisretentioiden ero oli niin suuri, että toinen pisteistä oli tulkittavissa virhepisteeksi.

Taulukossa 8.4 on esitetty summataulukko mitattujen kokonaisretentioiden keskiarvoista. Täydelliset mittaustulokset on esitetty liitteessä 1. Korkein retentio 84,76 % saavutettiin Polymeeri 1:llä ja Silika 2:lla 2000 g/t alunalla, 250 g/t polymeerillä ja 100 g/t silikalla 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyvyssä. Heikoin kokonaisretentio 77,95 % saavutettiin 1200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyvyssä 6000 g/t alunalla, 50 g/t polymeerillä ja 500 g/t silikalla, kun kemikaaleina olivat Polymeeri 1 ja Silika 1.

Koesarjoista 1 ja 2 havaitaan, että PK1:n nykyisillä retentiokemikaaleilla johtokyvyn nostaminen vaikuttaa vain hieman määritettyihin kokonaisretentioihin. Kun koesarjassa 3 silika vaihdettiin Silika 2:n, havaittiin kokonaisretentiossa keskimäärin 1,9 % nousu. Silika 2 nostaa retentiota selkeästi enemmän, kun systeemiin on lisätty alunaa 2000 g/t, jolloin systeemi on anionisempi 6000 g/t alunalisäykseen verrattuna. Kun verrataan koesarjan 3 mittauksia koesarjaan 4, jolloin Polymeeri 1 on vaihdettu Polymeeri 2:n silikan ollessa Silika 2, havaitaan retention heikkenevän kolmessa ensimmäisessä mitta-pisteessä, lopuissa pisteissä retentio paranee. Koesarjan kationisten kemikaalien maksimimäärillä eli 6000 g/t aluna-annostelulla ja 250 g/t polymeeriannostelulla polymeerin vaihto testipolymeeriin parantaa eniten kokonaisretentiota, 100 g/t silikalla 2,8 % ja 250 g/t silikalla 3,5 %.



**Taulukko 8.4:** Laboratoriossa määritetyt kokonaisretentiot

Aluna (g/t) + polym. (g/t) + silika (g/t)	Retentio (%) koesarja 1	Retentio (%) koesarja 2	Retentio (%) koesarja 3	Retentio (%) koesarja 4
2000 + 50 + 100	78,37	78,51	81,38	80,14
2000 + 250 + 100	81,92	82,55	84,76	84,45
2000 + 50 + 500	78,16	78,07	80,88	80,14
2000 + 250 + 500	81,61	81,45	84,46	84,55
6000 + 50 + 100	78,23	78,21	78,61	79,32
6000 + 250 + 100	82,10	82,11	82,24	84,58
6000 + 50 + 500	78,07	77,95	79,27	79,83
6000 + 250 + 500	81,88	81,90	81,86	84,72
4000 + 150 + 300	80,51	80,52	80,64	82,71

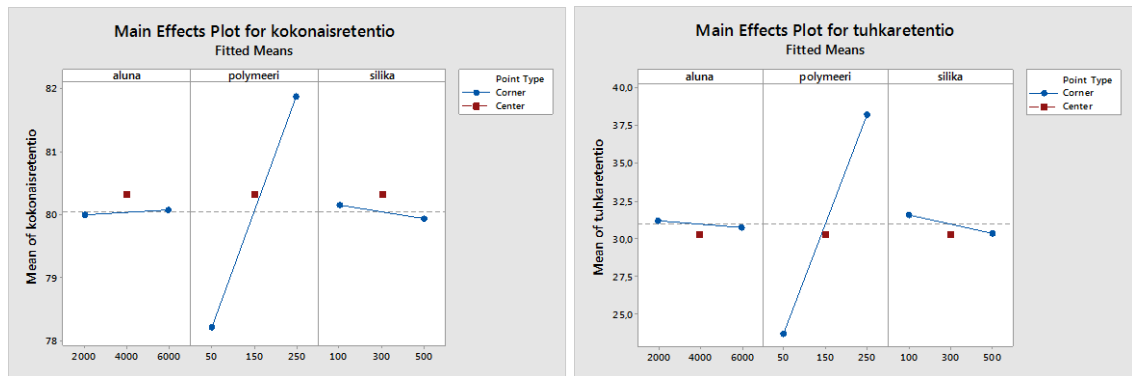
Taulukossa 8.5 on esitetty summataulukko mitattujen tuhkaretentioiden keskiarvoista. Tuhkaretentioiden mittaustuloksia käsiteltäessä havaittiin neljä selkeää virhepistettä, joten ne jätettiin analyysin ulkopuolelle. Liitteessä 2 on esitetty täydelliset mittaustulokset. Korkein tuhkaretentio 45,13 % havaittiin testikemikaaleilla 6000 g/t alunalla, 250 g/t polymeerillä ja 100 g/t silikalla. Heikoin tuhkaretentio oli 21,35 % testisilikalla ja Polymeeri 1:llä 2000 g/t alunalla, 50 g/t polymeerillä ja 500 g/t silikalla. Sekä koesarjan heikoin että korkein tuhkaretentio saavutettiin 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyvyssä.

Tuhkaretentioiden huomataan nyt heikkenevän jokaisessa mittapisteessä DOE:n keskipistettä lukuunottamatta, kun johtokyky nostetaan 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ :stä 1200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ :n. Keskimäärin johtokyvyn nosto heikensi tuhkaretentiot 3,1 %. Silikan vaihtaminen näyttää vaikuttavan ristiriitaisesti tuhkaretentioihin. Tuhkaretentiot nousivat viidessä mittauspisteessä. Kun tarkastellaan polymeerin vaihtamisen vaikutusta tuhkaretentioon, useimmissa pisteissä testattavan polymeerin huomataan parantavan tuhkaretentiot. Kuten kokonaisretentioissa, myös tuhkaretentioissa testipolymeeri antaa parempia tuloksia erityisesti koesarjan kationisten kemikaalien maksimimäärillä eli 6000 g/t alunalla ja 250 g/t polymeerillä. 100 g/t silikalla testipolymeeri antaa 18,1 % ja 500 g/t silikalla 9,0 % paremman tuhkaretention Polymeeri 1:n verrattuna.

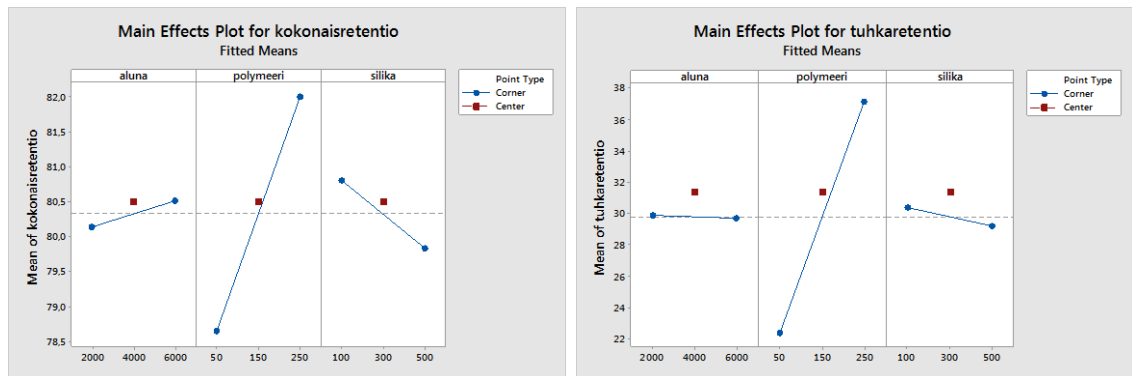
**Taulukko 8.5:** Laboratoriossa määritetyt tuhkaretentiot

Aluna (g/t) + polym. (g/t) + silika (g/t)	Tuhkare- tentio (%) koesarja 1	Tuhkare- tentio (%) koesarja 2	Tuhkare- tentio (%) koesarja 3	Tuhkare- tentio (%) koesarja 4
2000 + 50 + 100	24,47	22,22	24,93	22,97
2000 + 250 + 100	38,63	38,54	38,66	40,89
2000 + 50 + 500	24,03	22,86	21,35	22,19
2000 + 250 + 500	37,54	35,69	40,61	40,63
6000 + 50 + 100	23,33	23,04	23,51	21,65
6000 + 250 + 100	39,72	37,75	38,20	45,13
6000 + 50 + 500	23,21	21,53	24,09	24,30
6000 + 250 + 500	36,89	36,49	36,18	39,43
4000 + 150 + 300	30,31	31,41	30,66	34,01

DOE:lla voidaan piirtää vaikutuskaaviot (engl. Main effects plot), joilla voidaan havainnollistaa muuttujan vaikutusta vasteeseen [44, s. 209]. Mittauksissa havaittiin koesarjasta toiseen, että polymeerillä on selkeästi suurin vaikutus sekä kokonais- että tuhkaretentioihin mittauksissa käytetyillä kemikaalimäärillä. Alunan ja silikan merkitys retentioon on vähäinen lähes jokaisessa koesarjassa, ja valitsemalla laajempi pitoisuusalue myös näillä kemikaaleilla olisi mahdollisesti havaittu merkittävämpiä vaikutuksia retentioihin. Kuvassa 8.3 on esitetty vaikutuskaaviot koesarjan 1 kokonais- ja tuhkaretentioille. Polymeerin huomataan nostavan selkeästi molempia retentioita. Silikan ja alunan vaikutukset molempiin retentioihin ovat mittauksissa käytetyillä pitoisuuksilla pienet. Silikan lisääminen laskee sekä kokonais- että tuhkaretentiot hieman. Alunan määrän lisääminen nostaa hieman kokonaisretentiot, mutta laskee tuhkaretentiot.

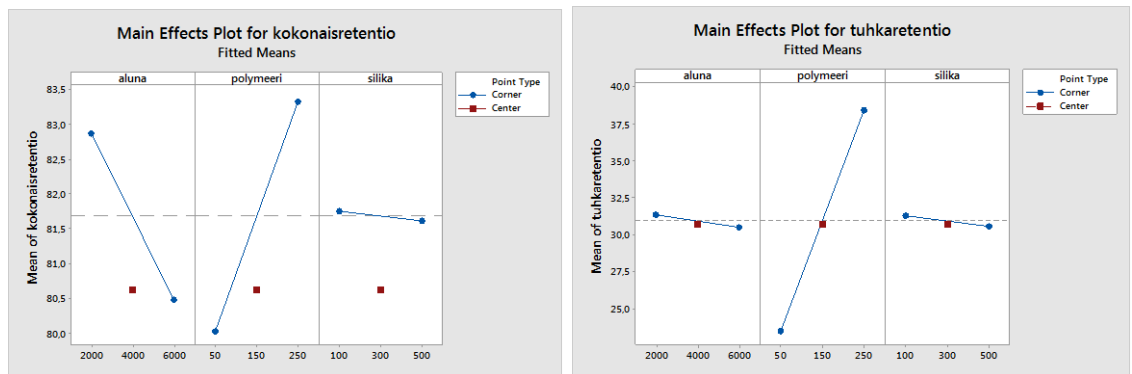
**Kuva 8.3:** Vaikutuskaaviot kokonais- ja tuhkaretentioille koesarjalle 1.

Kuvassa 8.4 on esitetty vaikutuskaaviot koesarjan 2 kokonais- ja tuhkaretentioille. Kuten koesarjan 1 tapauksessa, polymeerin lisäys aiheuttaa selkeän kokonais- ja tuhkaretention nousun. Myös tässä sarjassa alunan ja silikan vaikutukset retentioon ovat huomattavasti polymeeriä pienemmät käytetyillä kemikaalimäärillä. Silikan lisääminen laskee molempia retentioita. Alunan lisäys parantaa kokonaisretentiot, mutta laskee hieman tuhkaretentiot.



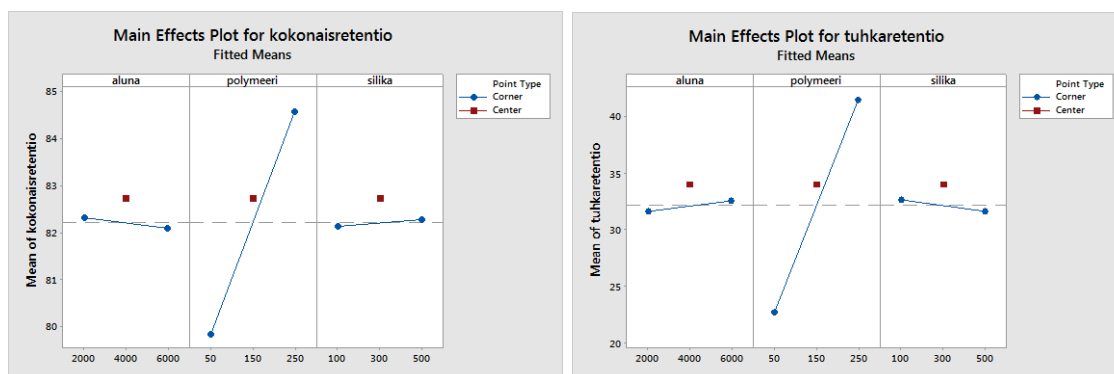
**Kuva 8.4:** Vaikutuskaaviot kokonais- ja tuhkarretentiolle koesarjalle 2.

Kuvassa 8.5 on esitetty vaikutuskaaviot koesarjan 3 kokonais- ja tuhkarretentioille. Käytetyillä pitoisuuksilla polymeerille havaitaan jälleen selkeä vaste. Silikan lisäämisellä on pienehkö, negatiivinen vaikutus retentioihin. Alunan lisäämisellä on voimakas, negatiivinen vaikutus kokonaisretentioon, tuhkarretentioon negatiivinen vaikutus on selkeästi pienempi.



**Kuva 8.5:** Vaikutuskaaviot kokonais- ja tuhkarretentiolle koesarjalle 3.

Kuvassa 8.6 on esitetty vaikutuskaaviot koesarjan 4 kokonais- ja tuhkarretentioille. Polymeeri vaikuttaa tässäkin koesarjassa selkeimmin molempiin retentioihin. Sekä alunan että silikan merkitys on vähäinen mittausten pitoisuuksilla. Silikan lisäyksellä on positiivinen vaikutus kokonaisretentioon, mutta negatiivinen tuhkarretentioon. Alunan lisäyksellä on puolestaan negatiivinen vaikutus kokonaisretentioon, mutta positiivinen tuhkarretentioon.



**Kuva 8.6:** Vaikutuskaaviot kokonais- ja tuhkaretentiolle koesarjalle 4.

Kokonaisuutena voidaan siis arvioida, että kaikilla polymeeri-silika -yhdistelmillä, myös korkeammassa  $1200 \mu\text{S}/\text{cm}$  johtokyvyssä, polymeeri vaikuttaa selkeästi eniten kokonais- ja tuhkaretentioihin. Silikan ja alunan vaikutukset ovat lähes kaikissa koesarjoissa pieniä. Alunan vaikutukset näyttävät vaihtelevan koesarjasta toiseen. Silikan lisäämisen vaikutus on sekä kokonais- että tuhkaretentioon koesarjan 4 kokonaisretentioita lukuunottamatta negatiivinen. Liitteessä 3 on esitetty mittaustuloksista DOE:lla piirretty Pareto-diagrammit. DOE:lla voidaan piirtää Pareto-diagrammeja, joiden avulla voidaan selvittää, mitkä tekijät ja tekijöiden yhteisvaikutukset ovat merkittäviä tutkittavaan systeemiin [41, s. 389]. Mitä pidempi diagrammin palkki on, sitä merkittävämpi tekijä on, jolloin merkityksettömillä tekijöillä palkki jää lähelle nollaa [41, s. 389]. Punainen katkoviiva asettuu Pareto-diagrammissa kohtaan, jonka oikealle puolen ylettyvien palkkien muuttujat ovat merkitseviä. Pareto-diagrammeista havaitaan samat trendit kuin vaikutuskaavioista; polymeeri vaikuttaa selkeästi eniten sekä kokonais- että tuhkaretentioihin. DOE:n Pareto-diagrammeilla voidaan havaita merkittäviä yhteisvaikutuksia vain koesarjan 4 tuhkaretentiolle. Liitteessä 4 on esitetty vuorovaikutuskaaviot (engl. interaction plot) laboratoriomittausten koesarjojen 1–4 kokonais- ja tuhkaretentioille. Kuten kuvista nähdään, kuvaajien janat ovat melko samansuuntaisia, joka viittaa siihen, että muuttujien välillä ei ole merkittäviä vuorovaikutuksia.

## 8.4 Virheanalyysi

Kokonaisretentoiden osalta rinnakkaiset mittaukset vastasivat melko hyvin toisiaan. Keskimäärin rinnakkaisten mittausten erotus oli 0,6 %. Tuhkaretentoiden tapauksessa rinnakkaisten mittausten välillä on valitettavan suuria eroja, sillä keskimäärin rinnakkaisten mittausten erotus oli 1,9 %. Tästä syystä DOE:lla tehtyä analyysiä voi pitää huomattavasti luotettavampana kokonais- kuin tuhkaretentoiden osalta. Polymeerin suuri vaikutus tuhkaretentioon on kuitenkin selkeästi havaittavissa. Sen sijaan alunan ja silikan pienemmät vaikutukset voivat peittyä mittaustulosten epätarkkuuden takia.

Paperikoneelta otettu, noin 3,2 % massa laimennettiin joka päivän mittauksia varten erikseen 0,5 % sakeuteen. Sakeus pyrittiin saamaan joka päivä samaksi, mutta määrite-

tyt todelliset sakeudet vaihtelivat hieman päivien välillä. 1. päivän mittauksissa sakeus oli 0,48 %, 2. päivän 0,44 % ja 3. päivän 0,54 %. Kaoliinipitoisuus määritettiin joka päivä tarkasti, ja sen todettiin vaihtelevan hieman päivästä toiseen. 1. päivän massasta kaoliinipitoisuudeksi määriteltiin 18,57 %, 2. päivän 20,38 % ja 3. päivän 18,25 %. Tarkka sakeus ja kaoliinipitoisuus huomioitiin laskuissa, mutta eri pitoisuudet saattoivat aiheuttaa muutoksia systeemin käyttäytymiseen. Kaoliinin tiheys on huomattavasti suurempi kuin veden tai kuidun, jolloin se painuu helposti astian pohjalle. Sekoittamisesta, ja pyrkimyksestä ottaa massaa jokaiseen DDJ-mittaukseen myös astian pohjalta huolimatta kaoliinin määrä saattoi vaihdella myös päivän aikana DDJ-mittausten välillä. Olettavasti kaoliinipitoisuus kasvoi päivän viimeisiä mittauksia kohti.

Laboratoriomittauksissa käytettiin massaa, joka otettiin noin 3,2 % sakeudessa paperikoneen välikyypistä. Massat säilytettiin suurimman osan näytteenoton ja mittausten aloituksen välisestä ajasta jääkaapissa, osan ajasta massa oli kuitenkin huoneenlämmössä. Mittaushetkellä massojen ottohetkestä oli kulunut 12–15 vuorokautta, joten on mahdollista, että laboratoriomittauksissa käytetty massa oli ehtinyt muuttua. Jos muutoksia oli tapahtunut, laboratoriomittauksissa käytetty massa saattoi käyttäytyä eri tavalla kuin paperikoneella ja eri tavoin mittauspäivien välillä. Johtokyky, pH ja lämpötila eivät välttämättä pysyneet täysin vakioina päivän aikana ja mittauspäivien välillä. Myös yksittäiset, mittaajasta tai muusta syystä aiheutuneet satunnaiset mittausvirheet ovat mahdollisia.

## 8.5 Johtopäätökset

Laboratoriomittausten ja PK1 prosessin välillä olevista useista eroista johtuen on vaikeaa ennustaa mittausten perusteella, millaisia tuloksia koeajosta saadaan kemikaalien vaikutuksien osalta. Esimerkiksi tärkkelyksen ja liimojen puuttuminen mittauksista, sekä tehtaan vesien sijaan hanaveden käyttö aiheuttaa eroja mittausten ja paperikoneen tilanteen välille. Mittauksissa lämpötilana oli huoneenlämpötila, joka eroaa selvästi paperikoneen noin 55 °C lämpötilasta. Laboratoriossa käytettiin 0,5 % tavoitesakeutta, paperikoneella sakeus on noin 0,2–0,25 %.

Polymeeri antoi mittauksissa loogiset vasteet. Kun polymeeriannostusta kasvatettiin 50 g/t:sta 250 g/t:n, havaittiin sekä kokonais- että tuhkaretentioissa poikkeuksetta selkeät, johdonmukaiset nousut molemmilla polymeereillä. Alunan ja silikan lisäysten aiheuttamat muutokset olivat ristiriitaisia. Paperikoneella tehdyissä koeajoissa silikan lisäämisen on havaittu parantavan johdonmukaisesti sekä kokonais- että tuhkaretentiot, mutta näissä mittauksissa sellaista vastetta ei saatu. Silikan lisääksen pienehköt, useimmiten negatiiviset vaikutukset retentioon johtuvat luultavasti siitä, että kationisten tärkkelyksen ja hartsiliiman puuttuessa laboratoriomittauksista systeemi oli niin anioninen, että repulsiivoimat olivat liian suuria anionisen silikan toimimiselle. Tällöin silika ei

todennäköisesti pystynyt silloittamaan kunnolla. Silikan lisäys kasvatti anionisuutta entisestään. Alunan tuoman kationisuuden vaikutus oli pääosin pieni ja vaihteli koesarjojen välillä.

Mittausten pienten toistomäärän, tuhkaretentiomittausten rinnakkaisten mittausten erojen ja tuotannosta eroavien mittausolosuhteiden takia koko mittaussarjasta laskettua keskiarvoa voi pitää luotettavimpana menetelmänä arvioida kemikaalien eroja. Testattava silika nosti kokonaisretentiotä keskimäärin 1,9 % Silika 1:n verrattuna. Erityisesti testattava silika nosti kokonaisretentiotä silloin, kun olosuhteet olivat anionisemmat 2000 g/t alunalisäyksellä. Tuhkaretentioihin silikan vaihtaminen vaikutti kokonaisretentiotä ristiriitaisemmin, useimmissa mittapisteissä kuitenkin tuhkaretentiotä nostaen. Tuhkaretentioiden keskiarvot olivat samat molemmilla silikoilla. Kokonaisretentioissa havaitun testisilikan paremman vasteen takia sen koeajoa PK1:llä voidaan pitää perusteltuna.

Testattava polymeeri antaa keskimäärin 0,9 % paremman kokonaisretention ja 4,7 % paremman tuhkaretention Polymeeri 1:n verrattuna. Erityisesti uudella polymeerillä saatiin paremmat kokonais- ja tuhkaretentiot sarjojen kationisten kemikaalien maksimimäärillä. Keskiarvon perusteella testipolymeerin voi arvioida toimivan kokonaisuutena paremmin, jolloin koeajo voitaisiin suorittaa myös paperikoneella. Laboratoriomittausten tapahtuessa luultavasti anionisemmassa olosuhteessa kuin mitä PK1 prosessi on, testipolymeerin hyvä retentioteho kationisissa oloissa Polymeeri 1:n verrattuna voi antaa viitteitä testattavalla polymeerillä paperikoneella tehtävän koeajon hyvistä vasteista. Molemmilla polymeereillä on sama varaustiheys, mutta Polymeeri 1 on korkeamassaisempi. Polymeeri 1:n heikompi retentioteho testipolymeeriin verrattuna perustuu todennäköisesti siihen, että sen molekyylit ovat liian pitkäketjuisia, jolloin se peittää liian suuren osan flokattavien partikkelien pinnoista. Teoreettisena ihannearvona on pidetty polymeerin 50 % peittävyyttä, joten luultavasti Polymeeri 2:n peittävyys on lähempänä tätä arvoa Polymeeri 1:n verrattuna.

DOE:n avulla ei pääsääntöisesti löydetty vahvoja vuorovaikutuksia kemikaalien välille. DOE-analyysi ei välttämättä onnistunut tässä tapauksessa parhaalla mahdollisella tavalla. Suuremmalla toistomäärällä tai suuremmilla kemikaaliannosteluilla myös silikalla ja alunalla olisi mahdollisesti havaittu johdonmukaisempia vaikutuksia kokonais- ja tuhkaretentioon. Nyt mittaukset suoritettiin lähellä sellaisia arvoja, joita kemikaaleille voidaan käyttää myös paperikoneen tuotannossa. On tyypillistä, että laboratoriomittauksissa kemikaaleja joudutaan lisäämään selvästi enemmän kuin mitä paperikoneella käytetään, jotta vaikutukset voidaan havaita [39, s. 26]. On myös tavallista, että kemikaalien vaikutuksia ei havaita kunnolla laboratorio-olosuhteissa, vaan vaaditaan koeajo paperikoneella [39, s. 26].

## 9. KOEAJO

Laboratoriomittausten havaintojen perusteella arvioitiin, että on perusteltua suorittaa koeajo uusilla kemikaaleilla myös tuotantomittakaavassa. Valitettavasti vain testeissä ollut Silika 2 voitiin koeajaa diplomityöhön liittyvässä koeajossa paperikoneella, joten Polymeeri 2:n koeajo jää mahdollisesti myöhemmin suoritettavaksi.

### 9.1 Suunnitelma

Koeajon ensimmäisessä osuudessa tavoitteena oli verrata paperikoneella käytettävän silikan vaikutusta paperikoneen prosessiin ja paperin laatuun testisilikaan verrattuna. Vertailu tehtiin vaihtamalla käytössä oleva silika testisilikaan samalla määrällä ja tarkkailemalla, miten viiraretentio, viiraveden sakeus, huokoisuus ja formaatio mahdollisesti muuttuvat. Lisäksi seurattiin vesirajan liikkumista. Liimojen, tärkkelyksen ja kaoliinin määrät, koivun osuus massasta, hyllyn määrä, pH ja ajonopeus pyrittiin pitämään vakiona koko koeajon ajan.

Koeajon toinen vaihe tehtiin DOE:a käyttämällä, jolloin saadut tulokset analysoimalla voidaan arvioida, miten hyvin koesuunnittelu sopii paperikoneen retentiokemikaalien käytön optimoinnin työkaluksi. Koeajon keskeinen tavoite on varsinaisten mittaustulosten perusteella tehtävän analyysin lisäksi saada arvioitua, onko koesuunnittelu sopiva menetelmä paperikoneen koeajoihin. Koeajon onnistuessa DOE:lla saadaan tietoa kemikaalien vaikutuksista valittuihin vasteisiin, ja koeajon perusteella voidaan määrittää kemikaaleille sopivansuuruiset määrät.

DOE-koeajossa muuttujiksi valittiin polymeerin ja silikan määrät. Polymeerinä käytettiin paperikoneella käytössä olevaa Polymeeriä 1, silikana käytettiin testisilikaa. Polymeerille vaihteluväliksi päätettiin 80–300 g/t ja silikalle 100–500 g/t. Polymeeriä olisi voinut koeajaa suuremman määrän, mikäli paperikoneen laitteisto ei olisi asettanut maksimia 300 g/t:n. Kun kemikaalien vaihteluvälit oli määritetty, voitiin DOE:n avulla luoda mittaussuunnitelma. Suunnitelma on esitetty taulukossa 9.1. Koeajo suoritetaan erikseen kahdella eripainoisella paperilla samoilla polymeeri- ja silikamäärillä, jolloin voidaan arvioida myös mekaanisen retention vaikutusta.

**Taulukko 9.1:** DOE:n avulla tehty koeajon mittaussuunnitelma

Mittapiste	Polymeeri (g/t)	Silika (g/t)
1	80	100
2	80	500
3	300	100
4	300	500
5	190	300

Paperikoneella retentiokemikaalien määriä tutkittaessa on otettava retention lisäksi huomioon myös prosessin tila ja laatusuureet. Tästä syystä koeajoon valikoitui yhteensä kuusi DOE-analyysiin otettavaa vastetta:

- viiraretentio
- tuhketentio
- viirakaivon sakeus
- liimaus
- formaatio
- huokoisuus

Viira- ja erityisesti tuhketenttion seuraaminen on koeajossa tärkeää, jotta voidaan havaita, miten retentiokemikaalit vaikuttavat partikkelien retentoitumiseen. Koska retentio parantuessa kiertovesien kiintoainemäärä pienenee, otettiin viirakaivon sakeus myös vasteeksi. Retentiokemikaalien määrien lisääminen voi hartsi- ja AKD-liiman vakiokulutuksella parantaa liimausta, joten sitä seurattiin koeajossa. Formaatio on tässä työssä käsiteltävällä paperilaadulla tärkeä laatuarvo, johon retentiokemikaalien määrien pitäisi teorian mukaan vaikuttaa, joten se valittiin yhdeksi vasteeksi koeajoon. Myös huokoisuus valittiin vasteeksi, jotta nähdään retentiokemikaalien vaikutukset paperin tiiviyyteen. Silikan aikaansaama vedenpoisto on paperikoneella tärkeää. Viiraosan vesirajan liikkumista on vaikeaa saada kvantitatiiviseen muotoon, jolloin se voitaisiin ottaa vasteeksi DOE:n. Vesirajan siirtymistä seurattiin kuitenkin koeajon aikana silmämääräisesti silikan vaihtamisen yhteydessä sekä silikan määriä muutettaessa.

## 9.2 Mittaukset

Viirakaivon ja perälaatikon sakeus mitataan Paperikone 1:llä online-mittauksena. Viiraretentio määritetään viirakaivon ja perälaatikon sakeuksien perusteella yhtälön 1 mukaisesti. Liimaus mitataan käsimittauksena ja ilmoitetaan kahden mittaustuloksen keskiarvona. Liimaus määritetään PK1:llä Cobb-menetelmällä, jolloin määritetään 60 sekunnin aikana paperiin imeytynyt vesimäärä ( $\text{g/m}^2$ ). Tuhketenttio määritetään paperikoneelta otetusta massanäytteestä DDJ-mittauksella. DDJ-menetelmä on kuvattu työn luvussa 8. Huokoisuus mitataan PK1:llä PaperLabilla. Huokoisuus ilmoitetaan poikkiratanäytteestä.



tä 10 mittauksen keskiarvona. Huokoisuus mitataan määrittämällä aika, joka kuluu tietyn ilmamäärän pääsemiseen paperin läpi. Gurley-menetelmässä Tappi T 460 standardin mukaisesti huokoisuusmittauksessa käytetään 12,2 mbar paine-eroa.

Formaatio mitataan PK1:llä laboratoriossa  $\beta$ -säteilyn adsorptiomittauksella Ambertecin  $\beta$ -formaatiomittarilla. Paperinäytteen läpi ohjataan säteilylähteestä  $\beta$ -säde, jonka vaimeenemisen perusteella voidaan määrittää neliömassa [35]. Laite suorittaa mittauksen 400 pisteestä. Formaatio on määritetty neliömassan variaatiokertoimena, joka on määritetty yhtälön 17 mukaisesti:

$$F = \frac{\sigma(w)}{w_m} \quad (17)$$

Missä  $F$  on formaatio,  $\sigma(w)$  on neliömassan keskihajonta ja  $w_m$  keskimääräinen neliömassa [18, s. 175]. Formaatio heikkenee sille määritetyn lukuarvon suurentuessa. Formaatio ilmoitetaan poikkiratanäytteen 5 mittapisteen keskiarvona.

### 9.3 Tulokset

Koeajo suoritettiin 70 g/m<sup>2</sup> paperilla. Koeajo oli suunnitelman mukaan tarkoitus toistaa myös paksummalla paperilla, esimerkiksi 90 g/m<sup>2</sup> tai 100 g/m<sup>2</sup> paperilla. Paperikoneella tapahtui kuitenkin koeajosta riippumaton laitevika, josta johtuen koeajoa ei voitu toteuttaa sopivan neliömassaisen paperin ollessa koneella ajossa. Liimojen, tärkkelyksen ja alunan määrät pidettiin koeajon ajan vakiona, samoin koivun osuus massasta. Kaoliinia ajettiin 7 %. Tuotanto ja jauhatus olivat koko koeajon ajan vakiot.

Taulukossa 9.2 on esitetty koeajosta saadut tulokset, kun silika vaihdettiin Silika 1:stä testisilikaksi. Tässä koeajossa ei seurattu kovin pitkään silikan vaihtamisen vaikutusta prosessiin ja laatuun. Lähtöarvot otettiin Silika 1:ltä yhdestä konerullasta, samoin silikan vaihdon jälkeen arvot otettiin yhdestä konerullasta, kun tilanne oli tasaantunut. Silikan vaihtaminen siirsi vesirajaa hieman perälaatikolle päin. Viirakaivon sakeus pieneni ja viiraretentio parani, kun silika oli vaihdettu. Formaatio parani hieman ja huokoisuuden arvo laski. Liitteessä 5 on esitetty koeajossa määritetyt formaation ja liitteessä 6 huokoisuuden täydelliset mittaustulokset. Formaatiomittauksessa mitataan formaatio 5 mittapistestä, mutta Silika 2:n konerullan näyte oli mennyt ruttuun, mistä syystä arvo 5,23 on saatu neljän mittapisteen keskiarvona.

**Taulukko 9.2:** Koeajon tulokset 70 g/m<sup>2</sup> paperilla.

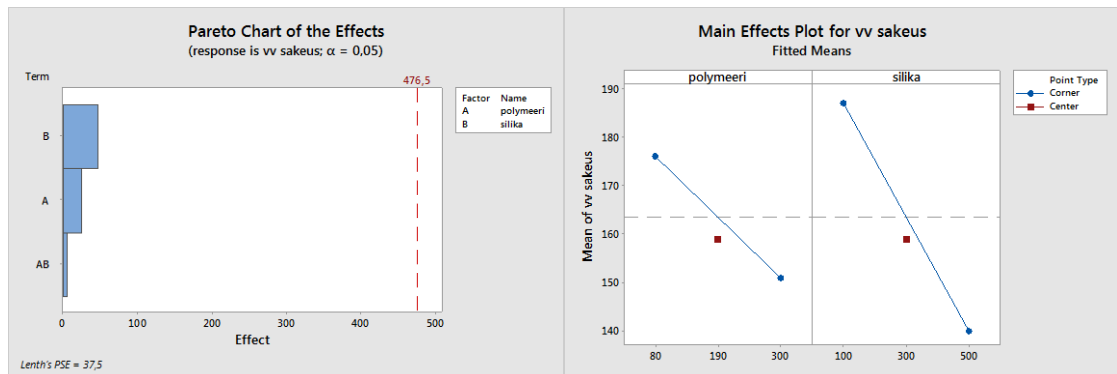
Silika	Silika (g/t)	Polymeeri (g/t)	Viirakaivon sakeus (mg/l)	Huokoisuus (s)	Formaatio (g/m <sup>2</sup> )	Viiraretentio (%)
Silika 1	400	100	169	54,7	5,64	92,4
Silika 2	400	100	160	51,1	5,23	92,7

Taulukossa 9.3 on esitetty DOE-koeajosta saadut tulokset. Vaihtelut formaatiossa olivat pieniä, jolloin mittausvirheiden vaikutukset voivat nousta merkittäviksi. Paras formaatio saavutettiin 80 g/t polymeerillä ja heikoin 300 g/t polymeerillä. Retentioihin ja viirakaivon sakeuteen retentiokemikaalien muutokset vaikuttivat erittäin systemaattisesti. Kun polymeeriä ajettiin 80 g/t ja silikaa 100 g/t, saavutettiin koeajon matalin viiraretentio 91,8 % ja heikoin viirakaivon sakeus 202 mg/l. Vastaavasti kemikaalien maksimimäärillä havaittiin koesarjan paras viiraretentio 94,0 % ja pienin viirakaivon sakeus 130 mg/l. Silikan määrän vähentäminen siirsi vesirajaa odotetusti lähemmäs puristinosaa ja lisääminen vastaavasti kauemmas. Silikan havaitaan vaikuttavan selkeästi huokoisuuteen. Sekä silika että polymeeri parantavat liimausta. Liimauksen täydelliset mittaustulokset on esitetty liitteessä 7.

**Taulukko 9.3:** DOE-analyysiä varten ajettujen mittapisteiden tulokset

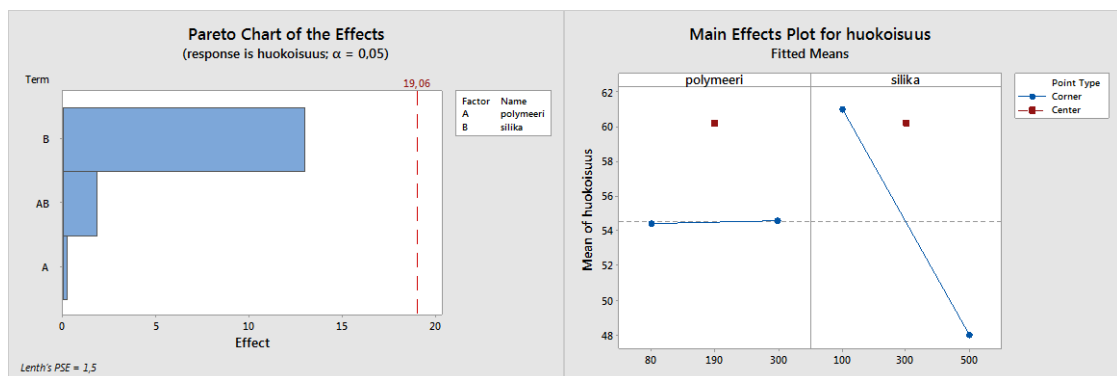
Poly- meeri (g/t)	Silika (g/t)	Viirakaivon sakeus (mg/l)	Huokoi- suus (s)	Formaatio (g/m <sup>2</sup> )	Liimaus (g/m <sup>2</sup> )	Viira- retentio (%)	Tuhka- retentio (%)
80	100	202	61,8	5,38	24,9	91,8	48,4
80	500	150	47	5,54	24,2	93,3	62,1
300	100	172	60,2	5,74	23,9	92,5	56,8
300	500	130	49	5,44	23,4	94	74,2
190	300	159	60,2	5,44	23,7	93	61,7

Kuvassa 9.1 on esitetty Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio viirakaivon sakeudelle. Tuloksia tarkastellessa on huomionarvoista, että silikan määrä muuttui koeajon aikana 400 g/t:lla, polymeerin määrä 220 g/t:lla. Molemmilla kemikaaleilla voidaan vaikuttaa merkittävästi viirakaivon sakeuteen. Sekä polymeeri että silika parantavat kemikaalien tarttumista paperiin, jolloin viiraveteen jää vähemmän kiinteää ainetta. Silikalla on polymeeriä suurempi vaikutus, kemikaalien yhteisvaikutus on pieni. Kemikaalien vaikutus toisiinsa voidaan havaita taulukon 9.4 mittaustuloksia tarkastelemalla. Kun esimerkiksi silikaa ajetaan 100 g/t, polymeerin lisäys 80 g/t:sta 300 g/t:n laskee viirakaivon sakeutta 30 mg/l:lla. Kun silika on 500 g/t, polymeerin lisäys laskee sakeutta 20 mg/l.



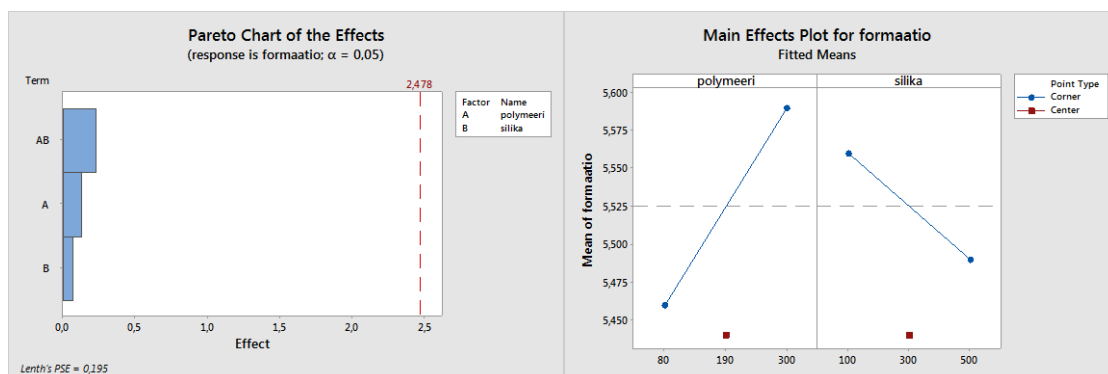
**Kuva 9.1:** Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio viirakaivon sakeudelle

Kuvassa 9.2 on esitetty Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio huokoisuudelle. Kemi-kaalien välillä esiintyy yhteisvaikutus huokoisuuteen. Polymeeri vaikuttaa hyvin vähän huokoisuuteen, silikan lisäys 100 g/t:sta 500 g/t:n sen sijaan pienentää huokoisuudelle mitattua arvoa merkittävästi. Silika flokkaa tehokkaasti partikkeleita yhteen, jolloin niiden väliin jää tiloja, joista ilma pääsee poistumaan.



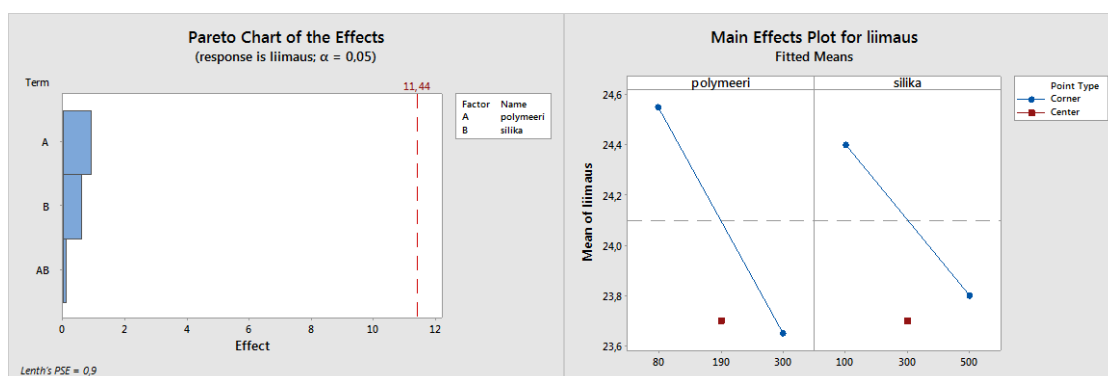
**Kuva 9.2:** Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio huokoisuudelle

Kuvassa 9.3 on esitetty Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio formaatiolle. Kemikaalien yhteisvaikutuksella on suurin vaikutus formaatioon. DOE arvioi polymeerin vaikuttavan silikaa enemmän formaatioon. Polymeeri heikentää formaatiota, silika taas parantaa sitä. Polymeeri muodostaa suurikokoisia flokkeja, jotka heikentävät formaatiota. Silikan lisääminen taas edistää pienten mikroflokkien muodostumista, jolloin formaatio paranee.



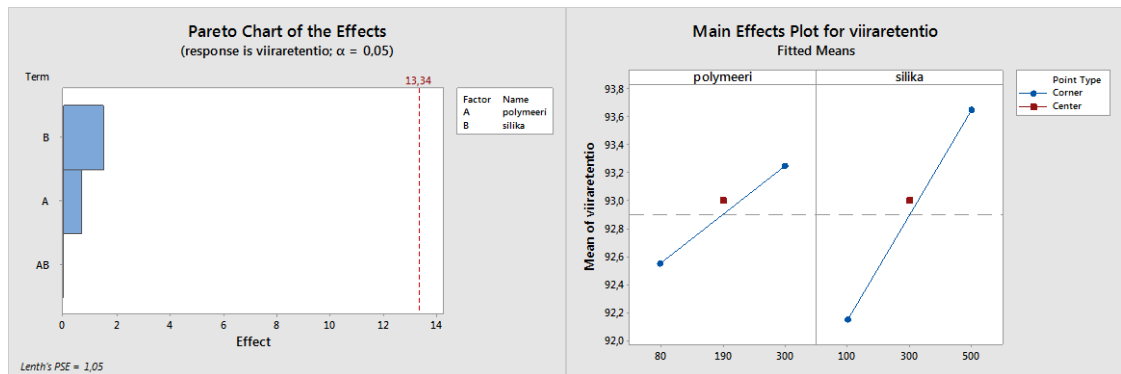
**Kuva 9.3:** Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio formaatiolle

Kuvassa 9.4 on esitetty Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio liimaukselle. Sekä polymeeri että silika vaikuttavat liimaukseen, polymeeri silikaa enemmän. Kemikaalien yhteisvaikutus on vähäinen. Retentiokemikaalien positiivinen vaikutus liimaukseen on kuitenkin pieni, sillä polymeerin lisääminen 80 g/t:sta 300 g/t:n parantaa liimausta noin  $1 \text{ g/m}^2$ , ja silikan lisääminen 100 g/t:sta 500 g/t:n noin  $0,6 \text{ g/m}^2$ .

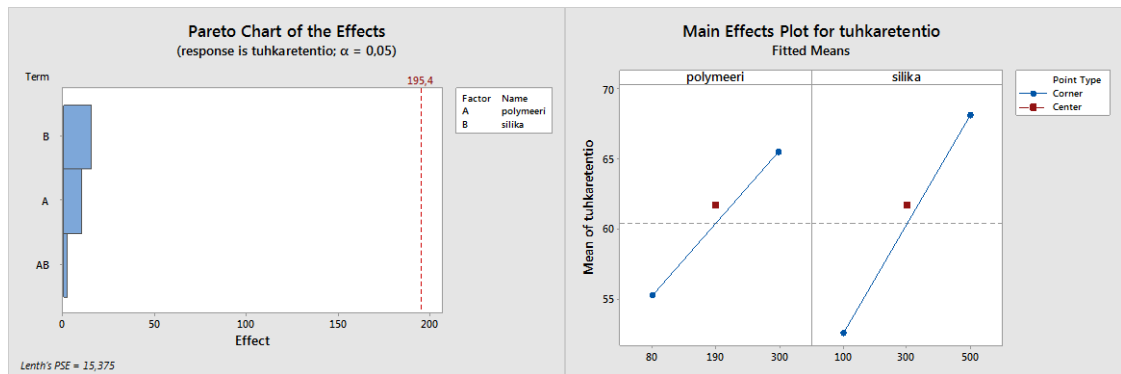


**Kuva 9.4:** Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio liimaukselle

Kuvassa on 9.5 esitetty Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio viiraretentiolle ja kuvassa 9.6 tuhketenttiolle. Kemikaalien välillä ei ole merkittävää yhteisvaikutusta kummankaan retention tapauksessa. Sekä polymeerin että silikan määrän lisäys nostaa molempia retentioita, erityisesti tuhketenttio nousee merkittävästi retentiokemikaalien määriä lisättäessä. Silika vaikuttaa polymeeria enemmän sekä viira- että tuhketenttioon.

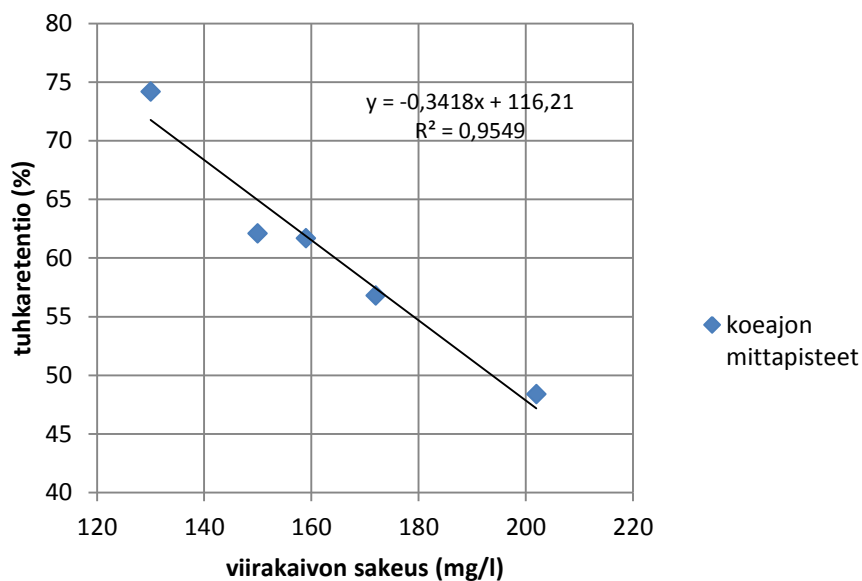


**Kuva 9.5:** Pareto-diagrammi viiraretentiolle



**Kuva 9.6:** Pareto-diagrammi ja päävaikutuskaavio tuhkaretentiolle

Retentoitumaton kaoliini päätyy viiraveteen ja nostaa tällöin viirakaivon sakeutta. Kuvasessa 9.7 on esitetty tuhkaretention ja viirakaivon sakeuden välille mittaustulosten perusteella piirretty kuvaaja. Kuvaajasta havaitaan, tuhkaretentio ja viirakaivon sakeus korreloivat vahvasti korrelaatiokertoimen ollessa noin 0,95.



**Kuva 9.7:** Tuhkaretention ja viirakaivon sakeuden välinen korrelaatio.

Liitteessä 8 on lisäksi esitetty vuorovaikutuskaaviot koeajon mittaustuloksille. Näistä voidaan vahvistaa Pareto-diagrammien havainnot kemikaalien ja niiden yhteisvaikutusten vaikutuksista vasteisiin.

## 9.4 Johtopäätökset

Kun silika vaihdettiin koeajossa testisilikaan, havaittiin vesirajan siirtyvän kauemmas puristinosalta ja viirakaivon sakeuden pienenevän. Lisäksi formaatio parani, huokoisuuden arvo laski ja viiraretentio parani. Koska yksi konerulla on laatusuureiden osalta hyvin rajallinen mittaussmäärä, on kuitenkin oltava varovainen johtopäätösten vetämisessä. Vaikka varsinkaan formaation suhteen ei tämän koeajon perusteella voida vetää lopullisia johtopäätöksiä, voidaan todeta, että tässä koeajossa huomattiin useita Silika 2:n tehokkaampaan toimintaan viittaavia muutoksia Silika 1:n verrattuna.

Koesuunnittelua käyttämällä saatiin yhdellä koeajolla selvitettyä kahden muuttujan vaikutuksia vasteisiin. Paperikoneen aiemmissa koeajoissa on jouduttu ajamaan erikseen koeajot sekä polymeerille että silikalle toisen säilyessä vakiona. Tämän koeajon perusteella voi arvioida, että koesuunnittelu sopii ainakin retentiokemikaalien annostelussa optimointityökaluksi, jolloin voidaan samanaikaisesti tutkia sekä polymeerin että silikan vaikutuksia valittuihin vasteisiin. Ainoastaan formaation suhteen koeajotulokset eivät mahdollisesti ole täysin luotettavia, koska formaatio ei näytä aina muuttuvan loogisesti kemikaalien määriä muutettaessa. Kuten teorian pohjalta odotettiin, polymeeri kuitenkin näytti heikentävän ja silika parantavan formaatiota. Formaation vaihtelut havaittiin koeajossa toteutetuilla radikaaleilla retentiokemikaalien annosmuutoksilla suhteellisen pie-

niksi. Formaation suhteen optimointi vaatisi lisämittauksia, ja siltikin erot saattavat olla niin pieniä, että mittausepätaarkkuudet voivat peittää ne.

Retentiokemikaalien vaikutus liimaukseen oli pieni, jolloin retentiokemikaalien suositusannoksia määritettäessä siihen ei kannata kiinnittää ensisijaisesti huomiota. Liimaukseen vaikutetaan paperikoneella harts- ja AKD-liimoilla, mutta hyvin toteutunut retentiokemikaalien käyttö voi antaa mahdollisuuden pienentää liimojen kulutusta. Tuhka- ja viiraretention sekä viirakaivon sakeuden kannalta suuret retentiokemikaaliannostelut olisivat edullisia, sillä niihin saatiin selkeät parannukset sekä polymeerin että silikan määriä lisättäessä. Polymeeri ei vaikuttanut huokoisuuteen käytännössä laisinkaan. Silikan lisäämisen havaittiin pienentävän huokoisuudelle mitattua aikaa selvästi. Tällöin koeajettavalle paperilaadulle saavutetaan tavoitearvo 65 sekuntia helpommin maltillisemmalla silikamäärällä. Huokoisuus ei kuitenkaan ole tällä paperilaadulla kriittinen arvo, ja siihen vaikutetaan paperikoneella jauhatuksella ja kalanteroinnilla. Koeajossa huomattiin silikan vaikuttavan polymeeriä enemmän viirakaivon sakeuteen sekä viiraja tuhkaretentioihin. On kuitenkin muistettava, että polymeerin määrää lisättiin 80 g/t:sta 300 g/t:n, silikan 100 g/t:sta 500 g/t:n. Epäsymmetristen lisäysten takia DOE-diagrammeista ei voi suoraan määrittää, kumpi kemikaaleista vähentää viirakaivon sakeutta tai parantaa retentioita lisättyä grammaa kohti.

Keskimääräiset retentiokemikaalien määrät paperikoneella vuonna 2016 ovat olleet polymeerille noin 110 g/t ja silikalle noin 350 g/t. Käytetyissä määrissä on kuitenkin ollut huomattavaa vaihtelua kuukausittain; esimerkiksi polymeeriä on minimissään ajettu vain 50 g/t. Määriä ei ole muutettu systemaattisesti neliömassan mukaan. Työssä käsitellyllä laadulla on keskeistä saada kaoliini kiinni paperiin. Kuten kuvasta 9.6 nähdään, sekä polymeeriä että silikaa lisäämällä voidaan huomattavasti parantaa tuhkaretentiot. Saatujen tulosten perusteella voidaan arvioida, että tällä neliömassalla sekä polymeerin että silikan määrän lisääminen keskimääräisesti käytettyihin määriin verrattuna on kannattavaa. Tuhkaretention lisäksi kemikaalien määrien lisääminen parantaa viiraretentiot ja pienentää viirakaivon sakeutta. Formaatio on kyseisellä paperilaadulla kriittinen suure. Koska polymeerin lisäys ei tämän koeajon perusteella näyttänyt heikentävän formaatiota radikaalisti, voisi erityisesti sen määrän lisääminen olla järkevää.

Koeajossa olevan paperin neliömassa oli 70 g/m<sup>2</sup>. Diplomityössä käsiteltävää laatua tuotetaan paperikoneella 60–130 g/m<sup>2</sup> alueella. Paperin paksuuntuessa mekaaninen retentio kasvaa, joten sama tuhkaretentio tai viirakaivon sakeus saavutetaan pienemmillä polymeeri- ja silikamäärillä. Tällöin retentiokemikaalien määriä voitaisiin pienentää neliömassan kasvaessa. Vedenpoiston ja formaation heikkeneminen paperin paksuuntuessa voi kuitenkin rajoittaa silikan vähentämistä. Vedenpoiston heiketessä viiraosalle menevän veden määrää on vähennettävä, jolloin sakeus kasvaa ja formaatio heikkenee. Kuvan 9.7 mukaisesti viirakaivon sakeus ja tuhkaretentio korreloivat niin voimakkaasti,

että tuhketenttiä voidaan kontrolloida viirakaivon sakeuden avulla. Koska tuhketention ja viirakaivon sakeuden välinen yhtälö ei kuitenkaan välttämättä pysy vakiona paperin neliömassan tai kaoliinipitoisuuden muuttuessa, tulisi tuhketention ja viirakaivon sakeuden välinen yhteys määrittää ensin kokeellisesti eri neliömassaisella paperilla ja eri kaoliinipitoisuudella. Tämän jälkeen viirakaivon sakeudelle voitaisiin määrittää riittävään tuhketenttioon viittaava tavoitearvo. Paperin neliömassan vaikutusta tuhketenttioon voitaisiin tutkia paperikoneella myös yksinkertaisella koeajolla, jossa polymeerin ja silikan määrä olisivat koko laadun ajan vakioina. Mekaanisen retention vaikutus saadaan selvitettyä, kun tuhketentit määritetään eri neliömassaiselta paperilta.



## 10. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn teoriaosuudessa todettiin, että useat prosessiparametrit vaikuttavat retentioon. Johtokyky on paperikoneella optimitilanteessa matala, koska korkean johtokyvyn aiheuttaneet anioniset häiriöaineet voivat reagoida kationisten komponenttien kanssa. Varaustilan tulisi pysyä paperikoneella anionisella puolella. Zeta-potentiaalin tavoitearvoa on vaikeaa määrittää teoreettisesti paperikoneella käytettävien varattujen polymeerien takia. pH vaikuttaa pintavarauksiin, kuidun anionisuuteen ja alunan toimintaan, joten se on retention kannalta merkittävä parametri. Tehokkaimmin retentioon voidaan kuitenkin vaikuttaa kemiallisesti. Paperikone 1:llä retention kehittämiseksi käytetään kationista polyakryyliamidia ja silikaa, jotka vaikuttavat retention lisäksi useisiin paperin ominaisuuksiin.

Työn laboratorio-osuudessa testattiin käytössä olevia kemikaaleja suhteessa testikemikaaleihin. Laboratoriomittauksen jälkeen suoritettiin koeajo paperikoneella tuotantomittakaavassa. Sekä laboratorio-osuudessa että koeajossa käytettiin DOE:a. Laboratoriossa saatiin selkeät vasteet polymeerin määrän muutoksille, silikan ja alunan vasteet olivat ristiriitaisemmat. Mittauksen perusteella näyttää siltä, että DOE-analyysi DDJ-mittauksista ei toiminut ideaalisesti. Esimerkiksi selkeästi suuremmalla toistomäärällä voitaisiin saada luotettavampia tuloksia, samoin mittausolosuhteiden muuttamisella lähemmäksi paperikoneen tuotannon olosuhteita niiltä osin, kun se on mahdollista. Laboratoriomittauksissa molempien testattavien kemikaalien havaittiin toimivan kokonaisuutena tarkasteltuna paremmin kuin käytössä olevien, jonka takia nämä kemikaalit voidaan koeajaa myös paperikoneella. Keskimäärin testattava silika antoi laboratoriomittauksissa 1,5 % paremman kokonaisretention, tuhkaretentioissa ei havaittu eroa kemikaalien välillä. Testattava polymeeri nosti kokonaisretentiot keskimäärin 0,7 % ja tuhkaretentiot 1,5 % PK1:llä käytössä olevaan polymeeriin verrattuna.

Koeajo paperikoneella voitiin suorittaa vain testisilikalle polymeerin koeajon jäädessä mahdollisesti myöhemmäksi. Koeajossa verrattiin testisilikan toimimista käytössä olevaan verrattuna. Testisilika antoi positiivisia vasteita, ja sen käytössä ei havaittu ongelmia. Koeajo oli kuitenkin lyhyt, joten lisämäärytykset ovat todennäköisesti tarpeelliset. Testisilikalla voisi tehdä PK1:llä esimerkiksi pidemmän koeajon, jonka perusteella voitaisiin päättää, jääkö se pysyvästi käyttöön käytössä olevan silikan tilalle. Testipolymeeri antoi positiivisia vasteita laboratoriossa PK1:n nykyiseen polymeeriin verrattuna, joten myös sen koeajoa paperikoneella voi suositella.

Paperikoneella tehtiin koesuunnittelua käyttäen vastekokeet, joissa seurattiin kokonais- ja tuhkaretenttioiden, viirakaivon sakeuden sekä laatuarvojen muuttumista, kun polymeerin ja silikan määriä muutettiin. Vastekokeiden perusteella voidaan arvioida, että sekä polymeerin että silikan määrän lisäys käytettyihin määriin verrattuna olisi todennäköisesti kannattavaa tällä laadulla erityisesti tuhkaretention paranemisen takia. Viirakaivon sakeutta seuraamalla kemikaalien määrää voitaisiin mahdollisesti vähentää paperin neliömassan kasvaessa paremman mekaanisen retention ansiosta. Täyteaineen lisääminen parantaa formaatiota mutta heikentää lujuusominaisuuksia. Myös käytetyn koivun määrä vaikuttaa lujuuksiin. Tästä syystä paperikoneella voitaisiin tutkia toisaalta retentiokemikaalien ja kaoliinin, toisaalta kaoliinin, koivun, jauhatuksen ja tärkkelyksen vaikutuksia paperin laatuun esimerkiksi DOE:n avulla.

PK1:llä tässä työssä käsitellyn laadun lisäksi muillakaan laaduilla retentiokemikaalien määriä ei muuteta neliömassan mukaan. PK1:llä voisikin tehdä määrityksiä neliömassan vaikutuksesta retentioon, jolloin retentiokemikaalien määriä voitaisiin muuttaa paperin paksuuden muuttuessa. Viirakaivon sakeudelle voitaisiin kokeilla määrittää eri lajeille tavoitearvo, jonka mukaan retentiokemikaalien annostelu muuttuisi automaattisesti.

Koesuunnittelu näytti soveltuvan hyvin optimointityökaluksi diplomityössä tehdyssä koeajossa. Suoritetussa koeajossa saatiin formaatiota lukuun ottamatta loogiset vasteet. Vastekoeajo oli kuitenkin ajallisesti lyhyt, joten kaikkia vaikutuksia ei välttämättä nähty tämän koeajon aikana. Sekä silikan että polymeerin havaittiin koeajossa parantavan retentioita ja liimausta sekä pienentävän viirakaivon sakeutta. Polymeeri heikentää formaatiota, joka on tällä laadulla tärkeä arvo. Erityisesti niillä PK1:llä tuotettavilla paperilajeilla, joilla formaatio ei ole kriittinen arvo, voisi retentiota kokeilla hallita nykyistä enemmän polymeerin kuin silikan avulla. Vastaavat DOE-määritykset voitaisiin tehdä myös muille paperikoneella tuotettaville laaduille. Koesuunnittelun keskeinen etu on sillä saavutettava resurssien säästö, kun samassa koeajossa voidaan tutkia useamman muuttujan vaikutusta vasteeseen. Kun useampaa vasteeseen vaikuttavaa muuttujaa tutkitaan samassa koeajossa, johtopäätöksiä ei tarvitse tehdä eri koeajoja yhdistelemällä, jolloin osa muutoksista on voinut aiheutua muuttuneista olosuhteista.

Koesuunnittelu voisi sopia käytettäväksi joihinkin paperikoneella mahdollisesti tehtäviin muihin kehitysprojekteihin. Paperikoneella voitaisiinkin tarpeen mukaan tehdä erilaisia koeajoja DOE:a käyttämällä. Useamman, esimerkiksi kolmen tai neljän muuttujan DOE-koeajot voisivat myös mahdollisesti onnistua paperikoneella, jolloin voitaisiin selvittää useamman muuttujan vaikutuksia vasteisiin ja toisiinsa. Tällöin saataisiin hyödynnettyä DOE:n ominaisuuksia paremmin, sillä se on kehitetty useiden muuttujien vaikutusten tutkimiseen. DOE:a käytettäessä on kuitenkin tunnettava prosessi ennen koeajoja riittävän hyvin, jotta oikeat muuttujat on valittu koeajoon ja niille on asetettu sopivat vaihteluvälit. Jos jonkun muuttujan vaikutuksia ei tunneta jo etukäteen riittävän

hyvin, voi jonkinlaiset esimääritykset olla tarpeellisia. DOE:a käyttämällä koeajosuunnitelma luodaan etukäteen, ja siitä ei voida poiketa kesken koeajon. Koeajossa ajetaan keskipisteen lisäksi yhdistelmiä valittujen muuttujien minimeistä ja maksimeista. Mikäli koeajon aikana tuotettava paperi halutaan ehdottomasti saada tilaukseen, voidaan muuttujien vaihteluvälejä joutua joissain tapauksissa rajoittamaan. Tällöin myös koeajon tulokset voivat olla suppeammat.

Tällä hetkellä PK1 käytetään fiksatiivina alunaa, joka ajetaan konekyyppiin. Annostelu tapahtuu näin ollen melko myöhään, jolloin oikeallakin alunamäärällä häiriöaineet voivat ehtiä reagoida esimerkiksi tärkkelyksen kanssa. Alunan annostelua aikaisemmin prosessiin fiksatiivina voitaisiin näin ollen kokeilla. Jonkin polymeerin käyttö fiksatiivina voisi myös olla mahdollista. pH vaikuttaa kuidun protoninsiirtoreaktioihin sekä partikkeleiden pintavaraukseen. pH:n ollessa logaritminen suure, esimerkiksi vain 0,1–0,2 yksikön muutokset voivat vaikuttaa retentioon, jolloin pH:n vaikutuksia prosessiin voisi mahdollisesti selvittää.

Työn teoriaosuudessa todettiin, että johtokyky ja zeta-potentiaali ovat keskeisiä suureita paperikoneen määrässä päässä. Paperikone 1:llä ei kuitenkaan tällä hetkellä mitata varauksilaa eikä zeta-potentiaalia. Näiden arvojen jatkuva seuraaminen voisi helpottaa paperikoneen ajamista ja myös tarjota työkaluja prosessin kehitystyölle. Zeta-potentiaalin vaikutusta eri vasteisiin voitaisiin tutkia, ja sille voitaisiin myös mahdollisesti määrittää kokeellisesti optimiarvo.

## LÄHTEET

- [1] R. Alén, Papermaking chemistry, Finnish Paper Engineers' Association, Helsinki, 2007, 255 p.
- [2] F. Aloï, R.M. Trsksah, Retention of Fines and Fillers During Papermaking, Tappi Press, Atlanta, USA, 1998.
- [3] A. Arbor, Course notes 1977 Retention And Drainage Technology in Paper Manufacturing, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, USA, 1977, 67 p.
- [4] A. Arjas, Paperin valmistus III osa 1, Oy Turun Sanomat, Turku, 1983, 724 s.
- [5] K. Arslan, D.W. Bousfield, J. M. Genco, Effect of Shear Forces on Fine Particle Retention, Tappi Journal, Vol. 80, No. 1, 1997, pp. 254-261
- [6] P. Bajpai, Pulp and Paper Industry, Elsevier, Amsterdam, Hollanti, 2015, 327 p.
- [7] G. Barnes, Interfacial Science: an Introduction, Oxford University Press, New York, USA, 2011, 325 p.
- [8] N.K. Bhardwaj, S. Kumar, P.K. Bajpai, Effect of Processing on Zeta Potential and Cationic Demand on Kraft Pulps, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 246, No. 1-3, 2004, pp. 121–125
- [9] C.J. Biermann, Handbook of Pulping And Papermaking, Academic Press, San Diego, USA, 1996, 754 p.
- [10] BillerudKorsnäs Internet-sivu. Saatavissa (viitattu 5.1.2017):  
<http://www.billerudkorsnas.com/About-Us/Our-Production-Units/Pietarsaari/>
- [11] P. Biza, Talc – A Modern Solution for Pitch and Stickies Control, Paper Technology, Vol. 42, No. 3, 2001, pp. 22–24
- [12] E.A. Blanco, C. Negro, E. Fuente, J. Tijero, Effect of Shearing Forces and Flocculant Overdose on Filler Flocculation Mechanisms and Floc Properties, Ind. Engl. Chem. Res., Vol. 44, No. 24, 2005, pp. 9105–9112
- [13] P.H. Brouwer, The Relationship Between Zeta Potential and Ionic Demand and How It Affects Wet-end Retention, Tappi Journal, Vol. 74, No. 1, 1991, pp. 170–179

- [14] J. Bwernier, B. Begin, Experience of a Microparticle Retention Aid System, *Tappi Journal*, Vol. 77, No. 11, 1994, pp. 217–224
- [15] E.M. Cadena, J. Garcia, T. Vidal, A.L. Torres, Determination of Zeta Potential and Cationic Demand in ECF and TCF Bleached Pulp from Eucalyptus and Flax. Influence of Measuring Conditions, *Cellulose*, Vol. 16, No. 3, 2009, pp. 491–500
- [16] C. Duncan, M. Tokarz, Silica Nanoparticles Build Bridge to Better Retention, Sheet Formation, *Pulp & Paper*, Vol. 80, No. 2, 2006, pp. 34–37
- [17] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson, *Pulp and Paper Chemistry and Technology 1: Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Walter De Gruyter, Berlin, 2009, 308 p.
- [18] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson, *Pulp and Paper Chemistry and Technology 3: Paper Chemistry and Technology*, Walter De Gruyter, Berlin, 2009, 396 p.
- [19] E. Gruber, P. Müller, Investigations of the Flocculation Behavior of Microparticle Retention System, *Tappi Journal*, Vol. 3, No. 2, 2004, pp. 18–22
- [20] E. Grzadka, Study of the Influence of Surfactants of the Adsorption and Electrokinetic Properties of the System: Cationic Starch/Alumina, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 401, 2015, pp. 48–55
- [21] J. Gullichen, H. Paulapuro, *Chemical Pulping*, Fapet Oy, Helsinki, 1999, 693 p.
- [22] R. Hogg, Bridging Flocculation by Polymers, *KONA Powder and Particle Journal*, No. 30, 2013, pp. 3–14
- [23] H. Holik, *Handbook of Paper and Board*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013, 589 p.
- [24] M.A. Hubbe, A Review of Ways to Adjust Papermaking Wet-End Chemistry: Manipulation of Cellulosic Colloidal Behavior, *Lignocellulose*, Vol. 3, No. 1, 2014, pp. 69–107
- [25] M.A. Hubbe, Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – a review, *Bioresources*, Vol. 1, No. 2, 2006, pp. 281–318
- [26] M.A. Hubbe, A. Sundberg, P. Mocchiutti, Y.H. Ni, R. Pelton, Dissolved and Colloidal Substances (DCS) and the Charge Demand of Papermaking Process Waters and Suspensions: a Review, *Bioresources*, Vol. 7, No. 4, 2012, pp. 6109–6193

- [27] M.A. Hubbe, Mechanistic Aspects of Microparticle Systems, Tappi Journal, Vol. 4, No. 22, pp. 23–28
- [28] M.A. Hubbe, H. Nanko, M.R. McNeal, Retention Aid Polymer Interactions With Cellulosic Surfaces and Suspensions: a Review, Bioresources, Vol. 2, No. 4, 2009, pp. 850–906
- [29] M. Hubbe, F. Wang, Where to Add Retention Aid: Issues of Time and Shear, Tappi Journal, Vol. 1, No. 1, 2002, pp. 28–33
- [30] P. Huber, C. Pierre, C. Bermond, B. Carré, Comparing the Fiber Flocculation Behavior of Several Wet-end Retention Systems, Tappi Journal, Vol. 3, No. 4, 2004, pp. 19–24
- [31] U. Häggblom-Ahnger, P. Komulainen, Paperin ja kartongin valmistus, Opetushallitus, Jyväskylä, 2000, 290 s.
- [32] W. Jensen, Puukemia, Polytopos, Turku, 1997, 446 s.
- [33] H. Johnson, D.A. Harrington, Application of Microparticle Systems in Water Circuit Closure Programs, Journal of Korea Tappi, Vol. 33, No. 5, 2011, pp. 23–20
- [34] A. Khosravani, A.J. Latibari, S.S. Mirshokraei, M. Rahmaninia, M.M. Nazhad, Studying the Effect of Cationic Starch – Anionic Nanosilica System on Retention and Drainage, Bioresources, Vol. 5, No. 2, 2010, pp. 939–950
- [35] KnowPap, VTT, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 24.1.2017):  
[http://www.knowpap.com/www/suomi/automation/9\\_quality\\_measurements/8\\_formation/frame.htm](http://www.knowpap.com/www/suomi/automation/9_quality_measurements/8_formation/frame.htm)
- [36] KnowPulp, VTT, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 26.10.2016):  
[http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/cooking/1\\_process/1\\_principle/fr\\_text.htm](http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/cooking/1_process/1_principle/fr_text.htm)
- [37] C. Laine, Structures of Hemicelluloses and Pectins in Wood and Pulp, Oy Keskuslaboratorio, Espoo, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 31.10.2016):  
<http://lib.tkk.fi/Diss/2005/isbn9512276909/isbn9512276909.pdf>
- [38] K. Lyytikäinen, E. Saukkonen, I. Kajanto, J. Käyhkö, The Effect of Hemisellulose Extraction on Fiber Charge Properties And Retention of Kraft Pulp Fibers, Bioresources, Vol. 6, No. 1, 2011, pp. 219–231

- [39] S. Main, P. Simonson, Retention Aids For High-Speed Paper Machines, Tappi Journal, Vol. 82, No. 4, 1999, pp. 78–84
- [40] P. Mannila, M. Eriksson, IT och pappersindustrin, verkkojulkaisu. Saatavissa [http://www.abo.fi/~peklund/utbildning/seminarium\\_6511\\_ht2002/papers/Marcus\\_Eriksson-Petri\\_Mannila.doc](http://www.abo.fi/~peklund/utbildning/seminarium_6511_ht2002/papers/Marcus_Eriksson-Petri_Mannila.doc) (viitattu 26.1.2017).
- [41] P.G. Matthews, Design of Experiments With Minitab, ASQ Quality Press, 2004
- [42] The Minitab blog. Saatavissa (viitattu 8.11.2016): <http://blog.minitab.com/blog/statistics-and-quality-improvement/gummi-bear-doe-replicates-and-center-points-part-1>
- [43] T. Miyanishi, On-line Zeta Potential Analyses of a Fine Paper Machine And a Newsprint Paper Machine, Tappi Journal, Vol. 78, No. 3, 1995
- [44] D. Montgomery, Design and Analysis of Experiments Wiley 2012
- [45] L. Neimo, Papermaking Chemistry, Fapet Oy, Helsinki, 1999, 329 p.
- [46] Paper Bentonites Product Range, S&B Industrial Minerals GmbH, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.10.2016): <http://www.imerys-additivesformetallurgy.com/wp-content/uploads/Paper-Bentonites-Product-Range.pdf>
- [47] P.A. Patton, D.T. Lee, Charge Analyses: Powerful Tools in Wet-end Optimization, Tappi Journal, Vol. 76, No. 8, pp. 107–115, 1993
- [48] Puun hemiselluloosien rakenne ja ominaisuudet, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 14.10.2016): <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L8.pdf>
- [49] J.C. Roberts, Chemistry of Paper, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996, 206 p.
- [50] C.J. Roberts, Paper Chemistry, Glasgow, Blackie, 1991, 234 p.
- [51] M.J. Sanchez, The Importance of Electrochemical Control During Moulded Pulp Production, Paper Technology, 2016, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 21.10.2016): <http://www.agcchem.com/newsroom/articles/finish/62-articles/950-paper-technology-spring-2016-the-importance-of-electrochemical-control-during-moulded-pulp-production>
- [52] W.E. Scott, Principles of Wet End Chemistry, Tappi Press, Atlanta, USA, 1996, 185 p.

- [53] J. Shin, S. Han, G. Sohn, S. Ow, S. Mah, Highly Branched Cationic Polyelectrolytes: Filler Flocculation, Tappi Journal, Vol. 80, No. 11, 1997, pp. 179-185
- [54] J. Shin, S. Han, G. Sohn, S. Ow, S. Mah, Highly Branched Cationic Polyelectrolytes: Fines Retention, Tappi Journal, Vol. 80, No. 10, 1997, pp. 185-189
- [55] M. Sillanpää, P. Sainio, H. Haapala, Teollisesti valmistettujen nanohiukkasten määrittäminen ympäristönäytteistä, Suomen ympäristökeskus, 2010, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 3.10.2016):  
[https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/39858/SYKEra\\_13\\_2010.pdf?sequence=1](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/39858/SYKEra_13_2010.pdf?sequence=1)
- [56] Sol-gel methods, verkkojulkaisu. Saatavissa (viitattu 28.10.2016):  
[http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100\\_2006\\_sol\\_gel\\_d.pdf](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100_2006_sol_gel_d.pdf)
- [57] P. Stenius, Forest Products Chemistry, Fapet Oy, Helsinki, 2000, 350 p.
- [58] A. Svedberg, Valuation of Retention/Formation Relationships Using a Laboratory Pilot-paper Machine, Licentiate Thesis, Tukholma, 2007, 41s.
- [59] I. Thorn, C. Au, Applications of Wet-End Paper Chemistry, Springer Dordrecht Heidelberg, London, 2009, 226 p.
- [60] A. Vishtal, P. Rousu, T. Hultholm, K. Turku, P. Paananen, J. Kayhko, Drainage And Retention Enhancement of a Wheat Straw-containing Pulp Furnish Using Microparticle Retention Aids, BioResources, Vol. 6, No. 1, pp. 791–806
- [61] L. Wågberg, M. Björklund, I. Åsell, A. Swerin, On the Mechanism of Flocculation by Microparticle Retention-aid System, Tappi Journal, Vol. 79, No. 6, pp. 157–164
- [62] Zeta Potential: a Complete Course in 5 Minutes, Zeta-Meter, Inc., 8 p., verkkosivu. Saatavissa (viitattu 14.9.2016): <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>



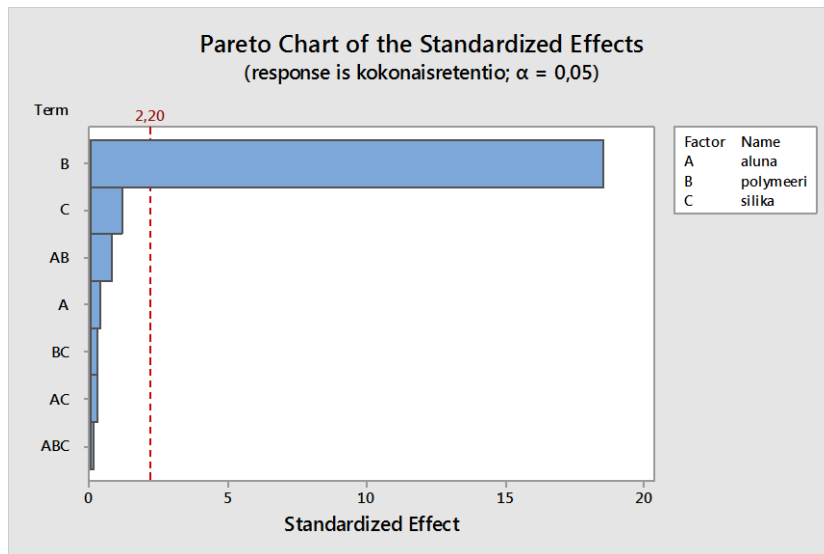
## LIITE 1: LABORATORIOMITTAUSTEN KOKONAISRETENTIOT

	<b>Polymeeri 1 + Silika 1 600 µS/cm</b>	<b>Polymeeri + Silika 1 1200 µS/cm</b>	<b>Polymeeri 1 + Silika 2 600 µS/cm</b>	<b>Polymeeri 2 + Silika 2 600 µS/cm</b>
Aluna 2000 g + polymeeri 50 g + silika 100 g	78,141 78,596	78,328 78,691	81,501 81,258	79,746 80,531
keskiarvo	78,37	78,51	81,38	80,14
Aluna 2000 g + polymeeri 250 g + silika 100 g	82,075 81,770	82,298 82,811	84,331 85,188	84,257 84,640
keskiarvo	81,92	82,55	84,76	84,45
Aluna 2000 g + polymeeri 50 g + silika 500 g	78,069 78,254	78,031 78,108	80,841 80,920	79,739 80,542
keskiarvo	78,16	78,07	80,88	80,14
Aluna 2000 g + polymeeri 250 g + silika 500 g	81,176 82,053	81,640 81,258	84,152 84,759	84,361 84,729
keskiarvo	81,61	81,45	84,46	84,55
Aluna 6000 g + polymeeri 50 g + silika 100 g	78,587 77,881	78,271 78,139	78,671 78,552	79,552 79,078
keskiarvo	78,23	78,21	78,61	79,32
Aluna 6000 g + polymeeri 250 g + silika 100 g	81,770 82,433	82,279 81,934	82,514 81,967	85,463 83,689
keskiarvo	82,10	82,11	82,24	84,58
Aluna 6000 g + polymeeri 50 g + silika 500 g	77,985 78,163	78,330 77,561	80,230 78,314	80,321 79,333
keskiarvo	78,07	77,95	79,27	79,83
Aluna 6000 g + polymeeri 250 g + silika 500 g	81,264 82,492	82,127 81,663	82,532 81,190	84,334 85,109
keskiarvo	81,88	81,90	81,86	84,72
Aluna 4000 g + polymeeri 150 g + silika 300 g	80,471 81,198 80,234 80,443 80,228	80,819 80,437 81,112 79,712 <del>77,664</del>	81,567 80,618 80,336 80,014 <del>83,461</del>	82,571 83,108 80,710 84,458 <del>78,771</del>
keskiarvo	80,51	80,52	80,64	82,71

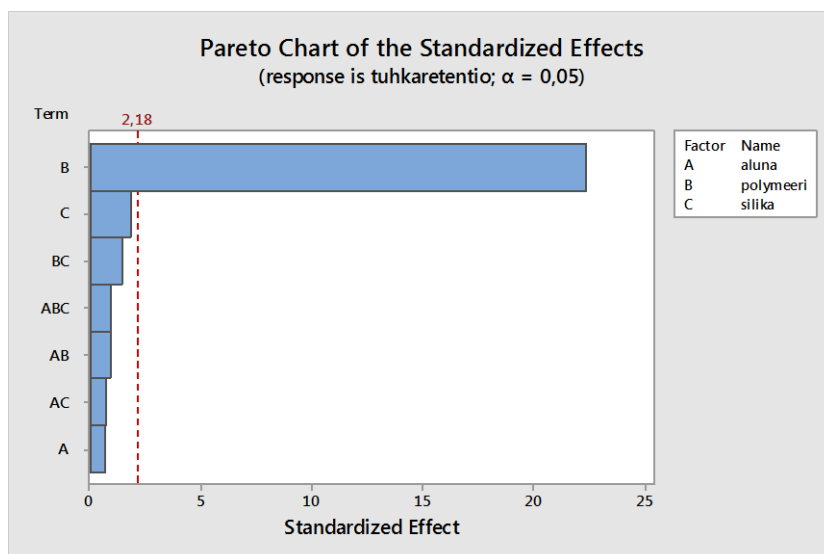
## LIITE 2: LABORATORIOMITTAUSTEN TUHKARETENTTIOT

	<b>Polymeeri 1 + Silika 1 600 µS/cm</b>	<b>Polymeeri 1 + Silika 1 1200 µS/cm</b>	<b>Polymeeri 1 + Silika 2 600 µS/cm</b>	<b>Polymeeri 2 + Silika 2 600 µS/cm</b>
Aluna 2000 g + polymeeri 50 g + silika 100 g keskiarvo	23,238 25,699 24,47	21,847 22,591 22,22	<del>15,979</del> 24,929 24,93	21,363 24,575 22,97
Aluna 2000 g + polymeeri 250 g + silika 100 g keskiarvo	38,593 38,661 38,63	36,767 40,304 38,54	36,508 40,803 38,66	41,101 40,675 40,89
Aluna 2000 g + polymeeri 50 g + silika 500 g keskiarvo	23,647 24,409 24,03	22,448 23,281 22,86	19,911 22,785 21,35	21,362 23,009 22,19
Aluna 2000 g + polymeeri 250 g + silika 500 g keskiarvo	35,769 39,302 37,54	36,107 35,263 35,69	42,300 38,915 40,61	41,514 39,750 40,63
Aluna 6000 g + polymeeri 50 g + silika 100 g keskiarvo	24,218 22,445 23,33	23,142 22,939 23,04	25,411 21,605 23,51	22,682 20,611 21,65
Aluna 6000 g + polymeeri 250 g + silika 100 g keskiarvo	38,310 41,125 39,72	37,403 38,101 37,75	<del>26,672</del> 38,203 38,20	45,125 <del>20,611</del> 45,13
Aluna 6000 g + polymeeri 50 g + silika 500 g keskiarvo	23,499 22,912 23,21	22,295 20,764 21,53	<del>14,948</del> 24,088 24,09	22,508 26,076 24,30
Aluna 6000 g + polymeeri 250 g + silika 500 g keskiarvo	35,808 37,964 36,89	36,278 36,699 36,49	37,274 35,085 36,18	38,835 40,021 39,43
Aluna 4000 g + polymeeri 150 g + silika 300 g keskiarvo	29,843 30,654 30,245 30,552 30,239 30,31	31,709 30,421 32,317 31,115 31,491 31,41	31,928 29,949 29,293 31,465 <del>35,461</del> 30,66	32,649 35,585 33,114 34,693 <del>28,979</del> 34,01

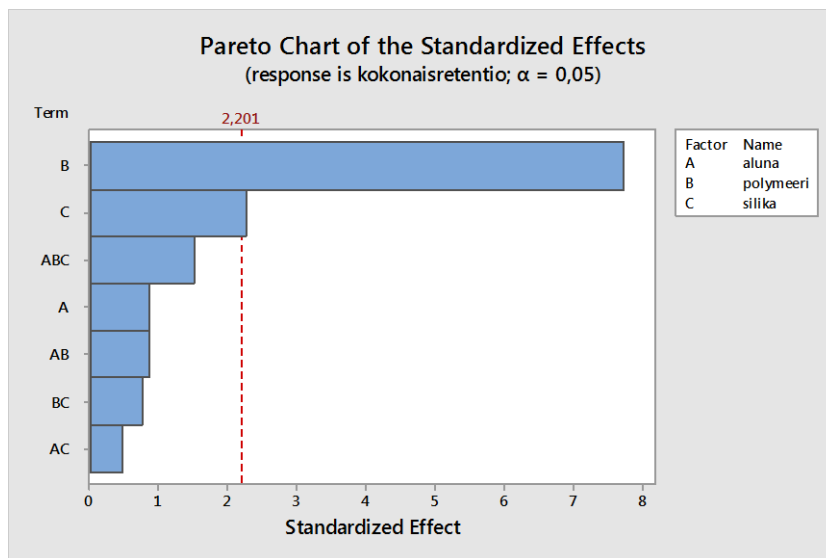
### LIITE 3: LABORATORIOMITTAUSTEN PARETO-DIAGRAMMIT



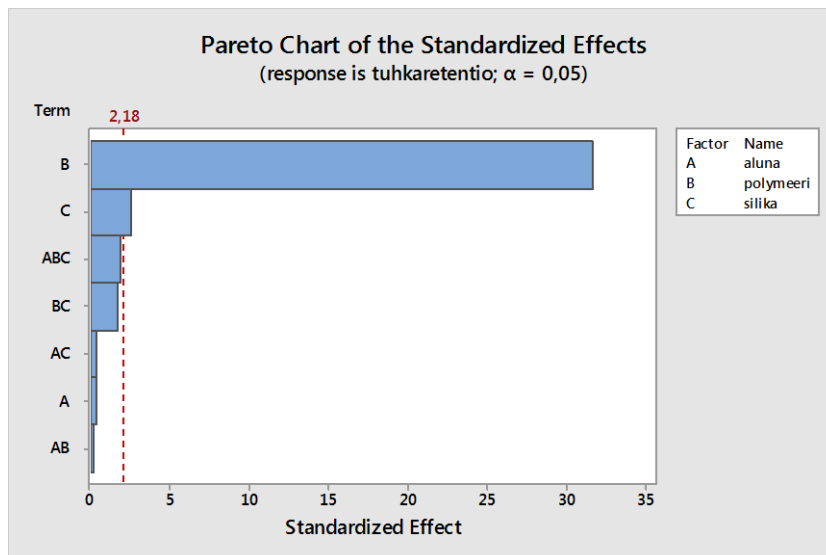
*Pareto-diagrammi koesarjan 1 kokonaisretentiolle*



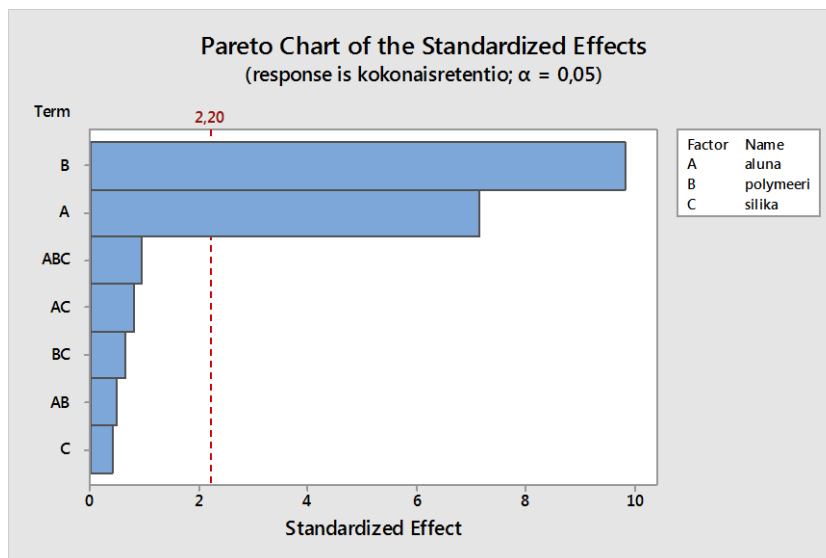
*Pareto-diagrammi koesarjan 1 tuhkaretentiolle*



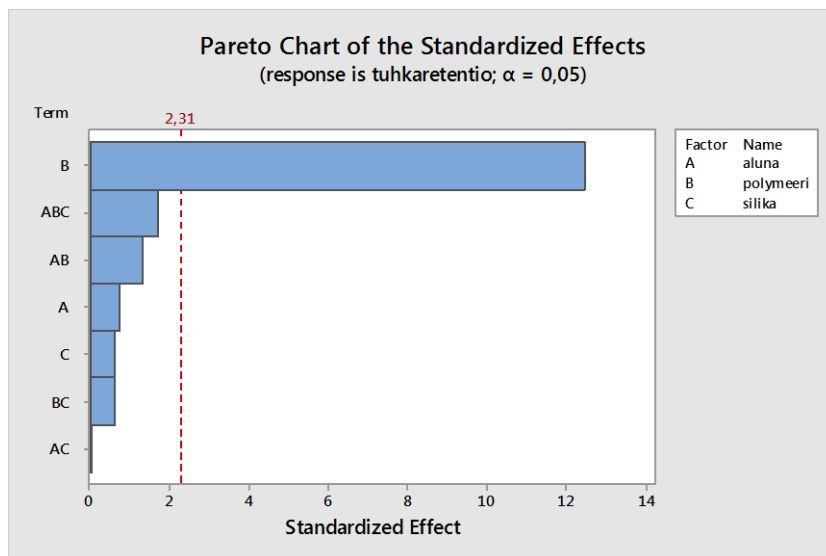
*Pareto-diagrammi koesarjan 2 kokonaisretentiolle*



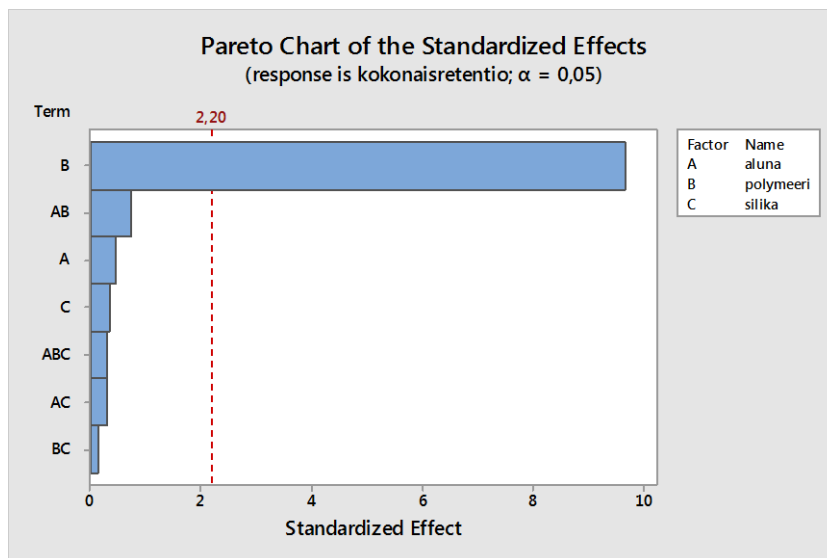
*Pareto-diagrammi koesarjan 2 tuhkaretentiolle*



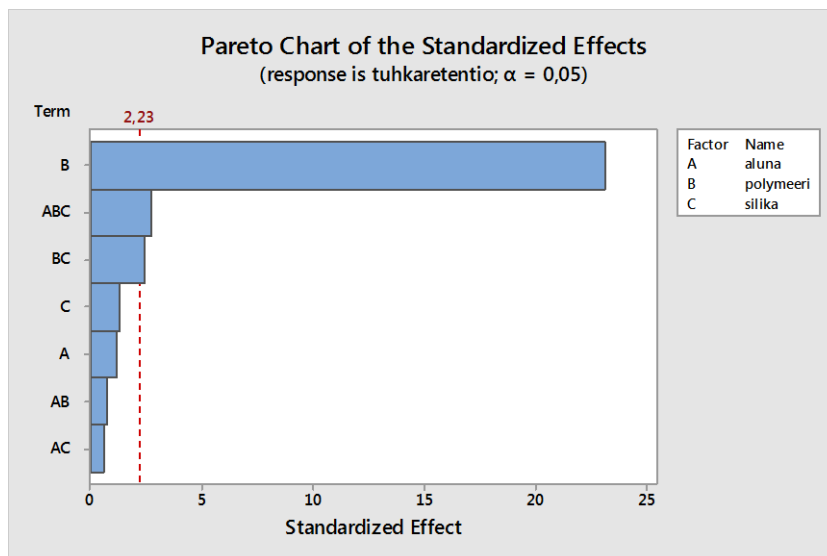
*Pareto-diagrammi koesarjan 3 kokonaisretentiolle*



*Pareto-diagrammi koesarjan 3 tuhkaretentiolle*

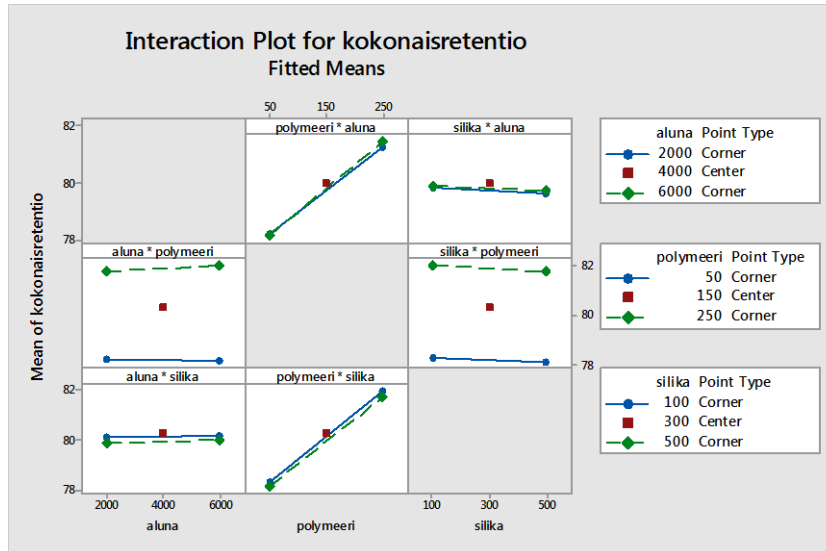


*Pareto-diagrammi koesarjan 4 kokonaisretentiolle*

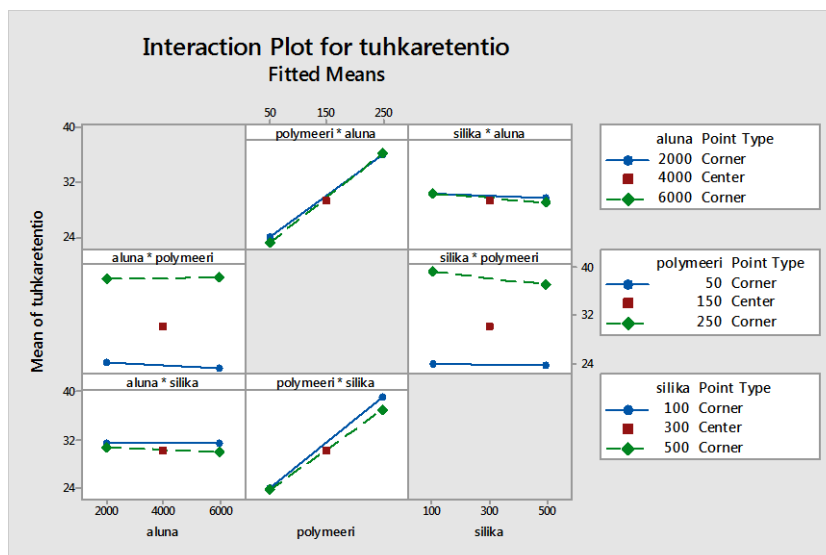


*Pareto-diagrammi koesarjan 4 tuhkaretentiolle*

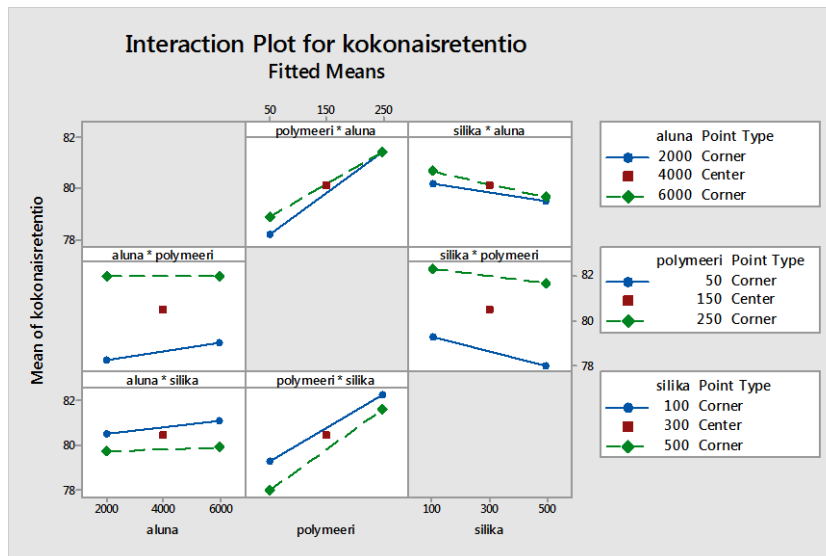
## LIITE 4: LABORATORIOMITTAUSTEN VUOROVAIKUTUSKAAVIOT



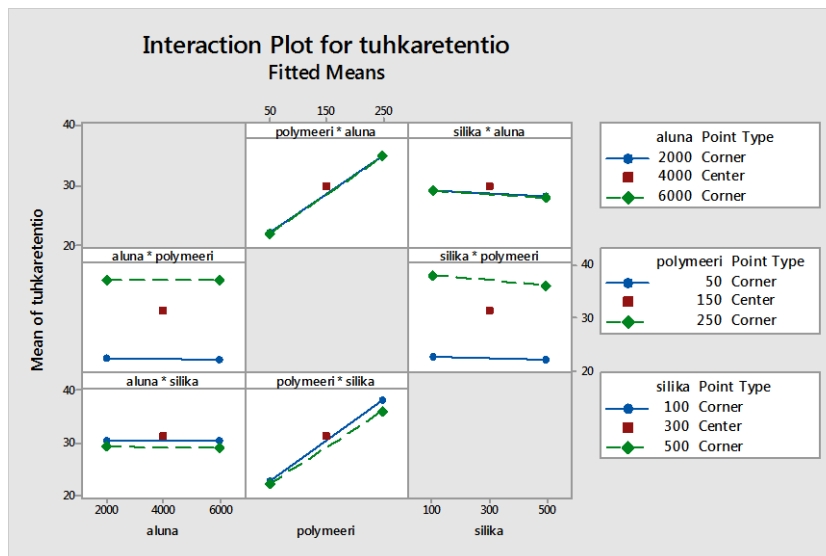
Koesarjan 1 kokonaisretentiolle määritetyt vuorovaikutuskaaviot



Koesarjan 1 tuhkaretentiolle määritetyt vuorovaikutuskaaviot

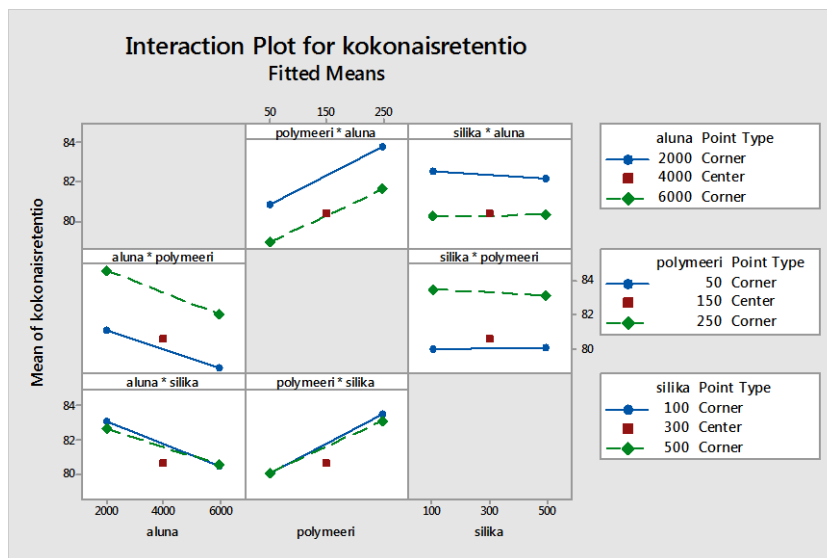


*Koesarjan 2 kokonaisretentiolle määritetyt vuorovaikutuskaaviot*

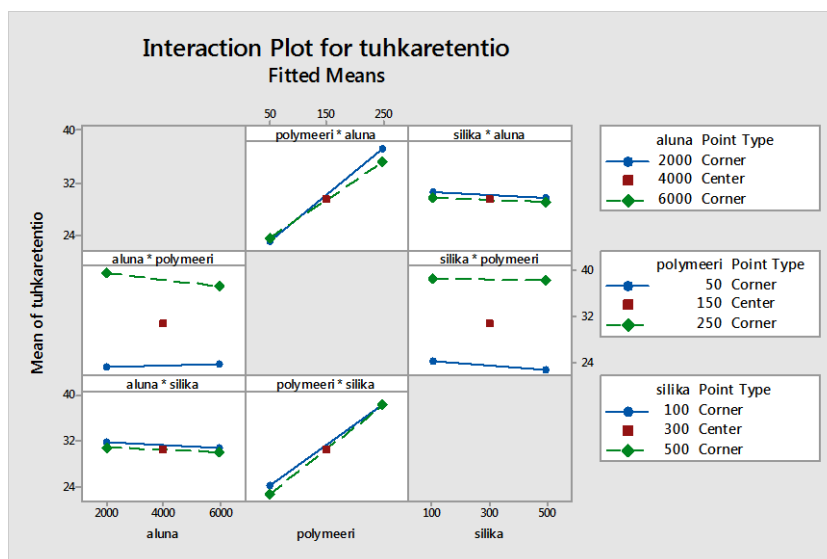


*Koesarjan 2 tuhkaretentiolle määritetyt vuorovaikutuskaaviot*

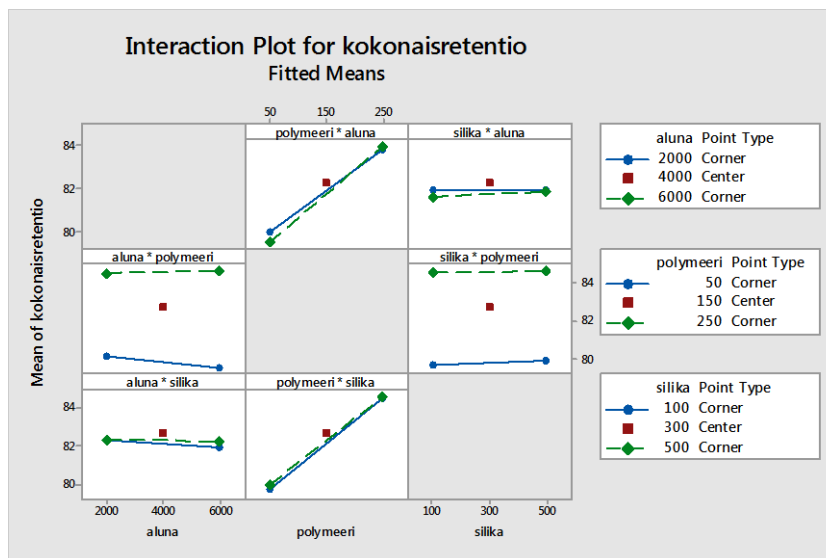




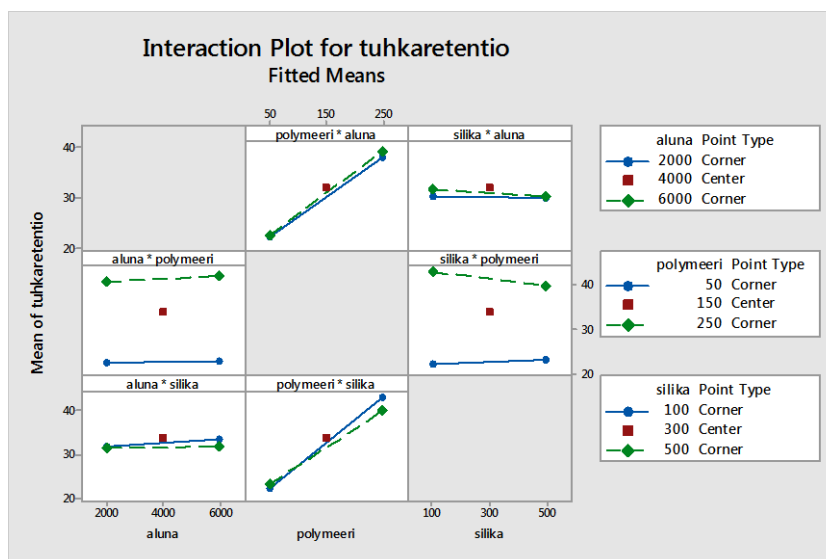
*Koesarjan 3 kokonaisretentiolle määritetyt vuorovaikutuskaaviot*



*Koesarjan 3 tuhkaretentiolle määritetyt vuorovaikutuskaaviot*



*Koesarjan 4 kokonaisretentiolle määritetyt vuorovaikutuskaaviot*



*Koesarjan 4 tuhkaretentiolle määritetyt vuorovaikutuskaaviot*

## LIITE 5: KOEAJON FORMAATION MITTAUSTULOKSET

Keskiarvo (g/m <sup>2</sup> )	Mittaus 1 (g/m <sup>2</sup> )	Mittaus 2 (g/m <sup>2</sup> )	Mittaus 3 (g/m <sup>2</sup> )	Mittaus 4 (g/m <sup>2</sup> )	Mittaus 5 (g/m <sup>2</sup> )
5,64	5,5	5,3	5,6	5,7	6,1
5,23	5,6	5,0	5,2	5,1	
5,38	5,7	5,2	5,7	5,3	5,0
5,54	5,4	5,3	5,6	5,5	5,9
5,74	6,0	5,7	6,0	5,4	5,6
5,44	5,6	5,2	5,6	5,3	5,5
5,44	5,9	5,3	5,3	5,3	5,4
5,44	5,7	5,5	5,3	5,1	5,6
6,34	5,8	6,2	6,0	6,8	6,9
5,90	5,5	6,3	6,1	5,5	6,1
6,30	6,5	6,0	6,1	6,3	6,6

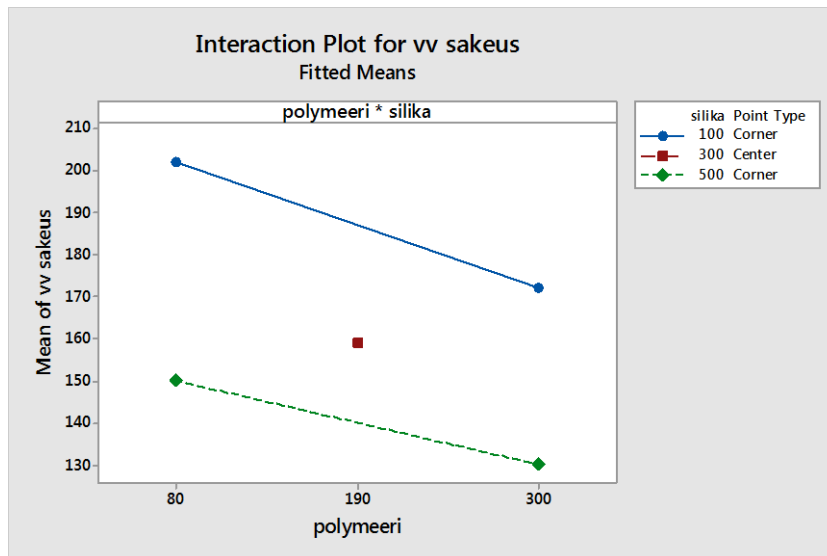
## LIITE 6: KOEAJON HUOKOISUUDEN MITTAUSTULOKSET

Keski- arvo (s)	Mit- taus 1 (s)	Mit- taus 2 (s)	Mit- taus 3 (s)	Mit- taus 4 (s)	Mit- taus 5 (s)	Mit- taus 6 (s)	Mit- taus 7 (s)	Mit- taus 8 (s)	Mit- taus 9 (s)	Mit- taus 10 (s)
54,7	54,8	56,9	48,0	54,2	51,7	50,6	59,8	47,5	59,8	64,1
51,1	46,5	56,9	48,0	55,5	51,7	50,0	47,5	47,5	53,5	54,2
61,8	64,1	66,9	55,5	64,1	63,2	57,6	55,5	63,2	59,8	67,9
47,0	44,7	48,0	50,0	52,3	54,8	44,7	51,7	41,5	43,9	37,9
60,2	61,5	59,1	57,6	59,8	59,8	61,5	58,3	59,1	62,3	63,2
49	50,0	53,5	50,6	48,0	51,2	45,2	44,7	43,9	53,5	49,0
60,2	65,9	63,2	62,3	54,2	65,9	63,2	51,7	56,9	67,9	51,2

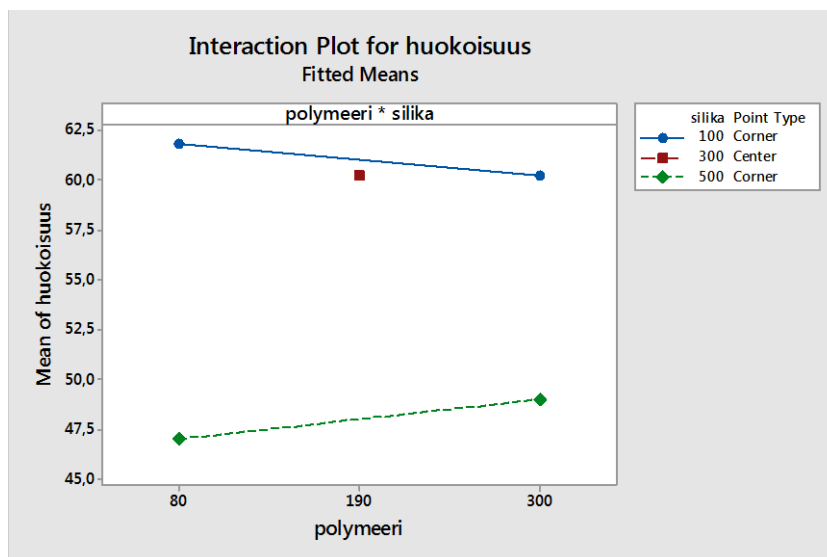
**LIITE 7: KOEAJON LIIMAUKSEN MITTAUSTULOKSET**

<b>Keskiarvo (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Mittaus 1 (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Mittaus 2 (g/m<sup>2</sup>)</b>
24,9	24,8	24,9
24,2	24,3	24,0
23,9	24,0	23,9
23,4	23,3	23,5
23,7	23,5	23,8

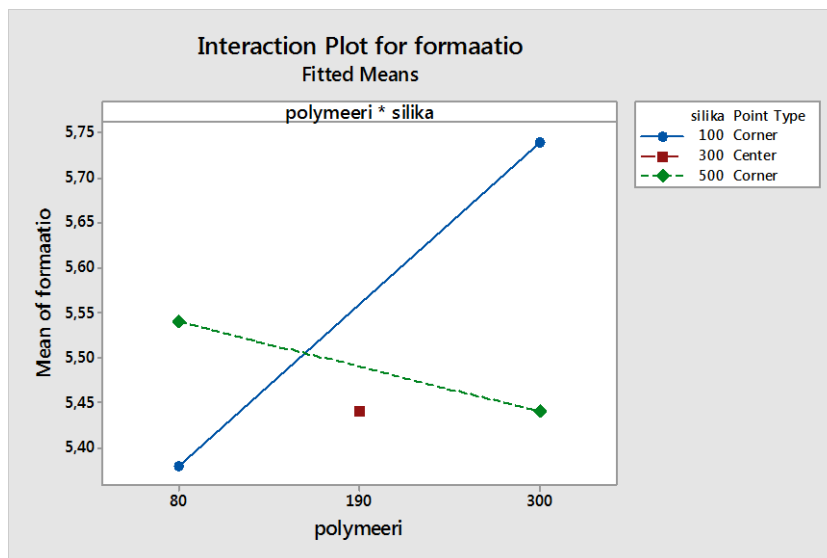
## LIITE 8: KOEAJON VUOROVAIKUTUSKAAVIOT



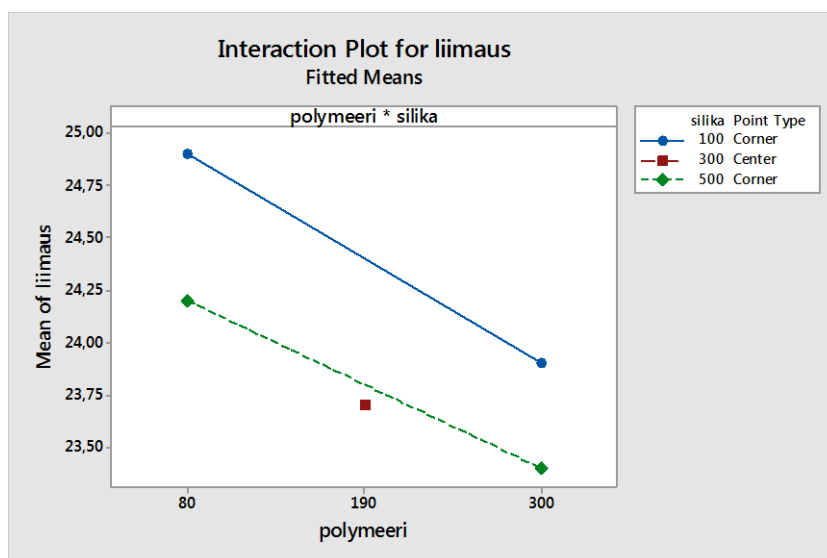
*Koeajon vuorovaikutuskaavio viirakaivon sakeudelle*



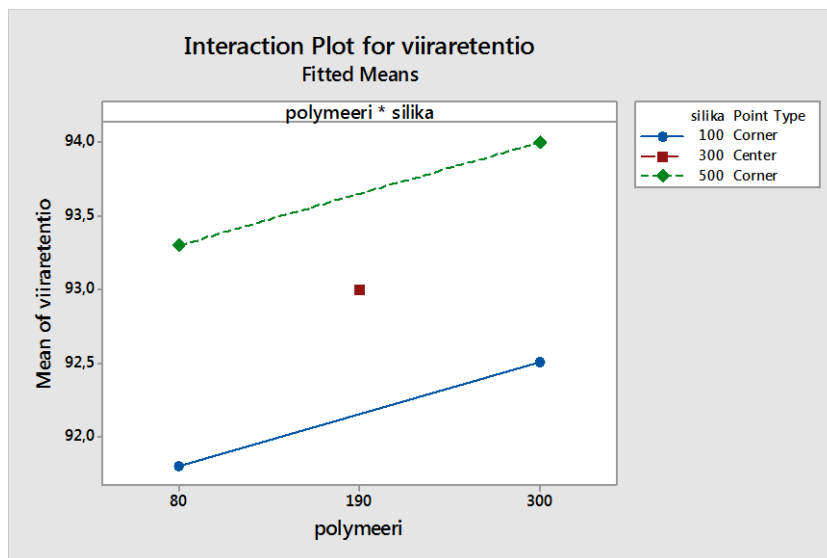
*Koeajon vuorovaikutuskaavio huokoisuudelle*



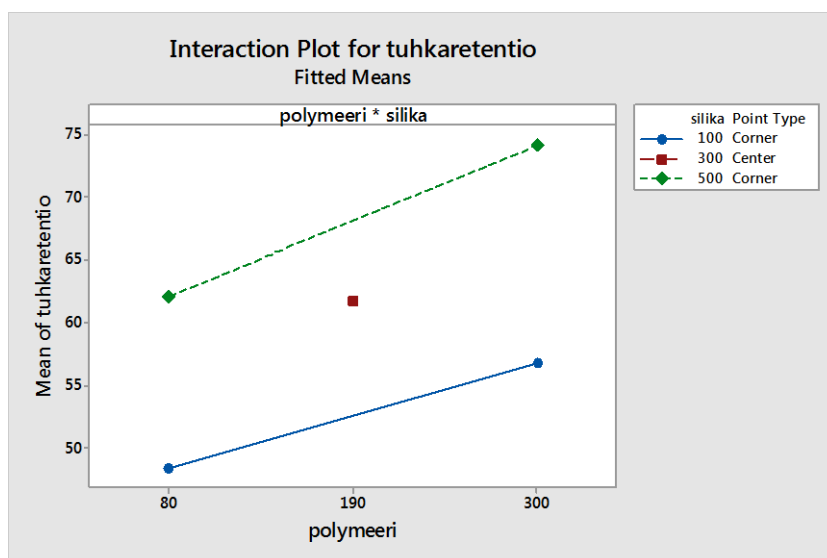
*Koeajon vuorovaikutuskaavio formaatiolle*



*Koeajon vuorovaikutuskaavio liimaukselle*



*Koeajon vuorovaikutuskaavio viiraretentiolle*



*Koeajon vuorovaikutuskaavio tuhkaretentiolle*